

**Automation d'un spectromètre  
à impulsions et son application  
à l'étude de la structure fine  
des raies d'absorption  
en résonance quadripolaire nucléaire**

THÈSE

*présentée à la Faculté des sciences  
de l'Université de Genève  
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique*

*par  
Daniel GIEZENDANNER  
de Kappel (St-Gall)*

*Thèse N° 1908*

GENÈVE  
Imprimerie Nationale  
1979





**Automation d'un spectromètre  
à impulsions et son application  
à l'étude de la structure fine  
des raies d'absorption  
en résonance quadripolaire nucléaire**

THÈSE

*présentée à la Faculté des sciences  
de l'Université de Genève  
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique*

*par*  
**Daniel GIEZENDANNER**  
*de Kappel (St-Gall)*

*Thèse N° 1908*

**GENÈVE**  
*Imprimerie Nationale*  
**1979**

La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs E.A.C. LUCKEN, professeur ordinaire et directeur de thèse (Département de chimie physique) et G. BENE, professeur ordinaire (Section de physique) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 12 février 1979

Le Doyen:  
Bernard LEVRAT

Thèse N° 1908





Je remercie le professeur E.A.C. Lucken de m'avoir donné l'occasion d'effectuer ce travail dans le cadre du département de chimie physique de l'Université de Genève.

Je remercie également le professeur G. Béné d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

D'autre part j'aimerais témoigner ma profonde reconnaissance au professeur H. Bill pour l'encadrement théorique et à mes collègues Sankar Sengupta et Gilbert Litzistorf pour leur excellent esprit de collaboration.

Enfin, j'adresserais un merci collectif à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail ainsi qu'à mon épouse, dont la patience et le soutien m'ont été précieux au cours de ce travail.



## AVERTISSEMENT

---

Ce travail est présenté en trois parties :

1. Exposé et développement des éléments théoriques.
2. Développement et mise au point des techniques de mesure et d'analyse.
3. Résultats expérimentaux.

Le développement décrit dans la deuxième partie s'est révélé indispensable pour rendre possibles les expériences et leurs analyses. Il consiste essentiellement en programmes d'ordinateur écrits pour le PDP 8/E de notre laboratoire (la plupart en langage ASSEMBLEUR) et pour l'UNIVAC 1108 (en langage FORTRAN) de l'Université de Genève.

Du point de vue expérimental, les programmes ASSEMBLEUR développés permettent d'augmenter les possibilités et les performances de l'appareillage. En ce qui concerne le traitement des signaux expérimentaux, les programmes ASSEMBLEUR et FORTRAN rendent possibles des méthodes d'analyse invisibles sans l'utilisation de l'ordinateur. Le software ainsi développé doit permettre d'effectuer de manière automatique des expériences et des analyses diverses; il doit être conçu d'une manière générale et rationnelle. La meilleure manière de développer de tels programmes étant de réunir l'expérience et les points de vue des personnes intéressées, cette deuxième partie a été entièrement conçue et mise au point par un travail commun avec Monsieur Gilbert LITZISTORF, dont le travail de thèse fait appel à des techniques voisines, voire identiques.

De tous les programmes que nous avons écrits, nous ne présentons ici que les plus importants, même si les autres sont néanmoins indispensables.





# TABLE DES MATIERES

|                                                                                                                                                                        | Page |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| I INTRODUCTION                                                                                                                                                         | 1    |
| <br><u>PREMIERE PARTIE</u>                                                                                                                                             |      |
| II RESONANCE QUADRIPOLAIRE                                                                                                                                             | 14   |
| II-1 Energies d'interactions électrostatiques entre les charges électriques et nucléaires d'une molécule : définition des moments multipolaires électriques nucléaires | 15   |
| II-1-1 Restrictions en ce qui concerne les opérateurs multipolaires électriques nucléaires                                                                             | 20   |
| a) restrictions de parité                                                                                                                                              |      |
| b) restriction sur la limite supérieure de l'ordre des multipôles électriques nucléaires et règles de sélection                                                        | 21   |
| II-1-2 Moments magnétiques et électriques multipolaires en fonction du spin                                                                                            | 24   |
| II-1-3 Energies d'interaction des différents moments multipolaires                                                                                                     | 25   |
| a) moment multipolaire magnétique nucléaire                                                                                                                            |      |
| b) moments multipolaires électriques nucléaires                                                                                                                        | 27   |
| II-2 L'hamiltonien quadripolaire                                                                                                                                       | 28   |
| II-3 Eléments de matrices non nuls de l'hamiltonien quadripolaire                                                                                                      | 35   |
| II-4 Résonance quadripolaire pure (RQN)                                                                                                                                | 36   |
| II-4-1 Le paramètre d'asymétrie est nul                                                                                                                                | 38   |

|                                                                                                                                                            | Page |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| II-4-2      Le paramètre d'asymétrie n'est pas nul                                                                                                         | 39   |
| a) Spin entier                                                                                                                                             | 40   |
| b) Spin demi-entier                                                                                                                                        | 40   |
| II-4-3      Spin 3/2                                                                                                                                       | 43   |
| II-4-4      Spin 5/2                                                                                                                                       | 45   |
| II-4-5      Spin 7/2                                                                                                                                       | 46   |
| II-4-6      Spin 9/2                                                                                                                                       | 46   |
| II-5        Systèmes d'axes des gradients de champ<br>électrique (EFG) et du laboratoire                                                                   | 48   |
| II-6        Intensité des transitions RQN pures pour<br>un spin demi-entier quelconque                                                                     | 50   |
| II-7        Références                                                                                                                                     | 56   |
| III         INTERACTION QUADRIPOLAIRE EN PRESENCE<br>D'UN CHAMP MAGNETIQUE                                                                                 | 58   |
| III-1       Levée de la dégénérescence des niveaux<br>quadripolaires et effet ZEEMAN                                                                       | 60   |
| III-2       Effet ZEEMAN pour différents spin<br>demi-entiers                                                                                              | 62   |
| III-3       Effet ZEEMAN et régime NQR, NSR et RMN                                                                                                         | 63   |
| III-4       Analyse du régime quadripolaire<br>avec perturbation ZEEMAN : $R \ll 1$                                                                        | 66   |
| III-4-1     Système à deux niveaux                                                                                                                         | 66   |
| III-4-2     Calcul des $D_{ii}$ , $U_{ii}$ , $V_{ii}$ , $A_i$ , $B_i$ , $C_i$<br>pour un spin $I = 3/2$                                                    | 69   |
| III-5       Détermination de l'orientation de gradient<br>de champ électrique et du paramètre<br>d'asymétrie par l'étude RQN avec pertur-<br>bation ZEEMAN | 72   |
| III-6       Choix d'une méthode générale valable<br>pour un spin demi-entier quelconque et<br>se prêtant bien à l'automation                               | 75   |
| III-6-1     Rotation autour d'un axe fixe de $\Sigma_P$<br>par rapport à $\Sigma_L$                                                                        | 76   |

|         | Page                                                                                                                                             |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| III-6-2 | Description de la méthode 80                                                                                                                     |
| III-7   | Détermination des valeurs approchées<br>de $\eta$ , $\theta_{xo}$ , $\phi_{xo}$ , $\theta_{yo}$ , $\phi_{yo}$ , $\alpha_{yo}$ , $\alpha_{xo}$ 83 |
| III-7-1 | La splitting function $K_{qp}$                                                                                                                   |
| III-7-2 | Rotation autour de $X_L$ 84                                                                                                                      |
| III-7-3 | Rotation autour de $Y_L$ 85                                                                                                                      |
| III-8   | Noyaux de spin 3/2 87                                                                                                                            |
| III-9   | Noyaux dont le spin demi-entier I<br>est plus grand que 3/2 88                                                                                   |
| III-10  | Information complémentaire pour les<br>noyaux de spin 3/2                                                                                        |
| III-11  | Amélioration de l'exactitude des résultats 90                                                                                                    |
| III-12  | Détermination complète de l'orientation<br>de $\Sigma_p$ par rapport à $\Sigma_L$ 92                                                             |
| III-13  | Calcul de la géométrie de la molécule<br>à partir des résultats RQNZ 94                                                                          |
| III-14  | Bibliographie de l'effet ZEEMAN 97                                                                                                               |
| IV      | DETERMINATION DU PARAMETRE D'ASYMETRIE<br>SUR LES POUDRES PAR RESONANCE QUADRIPO-<br>LAIRE EN PRESENCE D'UNE PERTURBATION<br>ZEEMAN 98           |
| IV-1    | Aspect général                                                                                                                                   |
| IV-2    | Grille des orientations 105                                                                                                                      |
| IV-3    | Programme pour un spin 3/2 108                                                                                                                   |
| IV-3-1  | Choix de la raie de convolution 110                                                                                                              |
| IV-4    | Références 111                                                                                                                                   |
| V       | SUR LA FORME, LA LARGEUR ET LA STRUCTURE<br>DES RAIES DE RESONANCE QUADRIPOLAIRE 112                                                             |
| V-1     | Décroissance libre et magnétisation induite                                                                                                      |
| V-2     | La relaxation 121                                                                                                                                |
| V-3     | Largeur des raies                                                                                                                                |

|        | Page                                                                                                                                         |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| V-3-1  | Effet de mouvement 122                                                                                                                       |
| V-3-2  | Elargissement spin milieu 124                                                                                                                |
| V-3-3  | Elargissement spin-spin                                                                                                                      |
| V-3-4  | Elargissement dû au champ magnétique terrestre 128                                                                                           |
| V-3-5  | Elargissement dû à des effets électriques statiques                                                                                          |
| V-3-6  | Autre effet d'élargissement 129                                                                                                              |
| V-4    | Effet de température 130                                                                                                                     |
| V-5    | Effet global 133                                                                                                                             |
| V-6    | Références 136                                                                                                                               |
| VI     | ANALYSE DES STRUCTURES FINES DES RAIES D'ORIGINE MAGNETIQUE 139                                                                              |
| VI-1   | Interaction dipolaire entre deux noyaux                                                                                                      |
| VI-2   | Interaction spin-spin ou indirecte ou d'échange 141                                                                                          |
| VI-3   | Aspects généraux des tenseurs quadripolaires, dipolaires et spin-spin                                                                        |
| VI-3-1 | Quadripole 144                                                                                                                               |
| VI-3-2 | Dipôle-dipôle                                                                                                                                |
| VI-3-3 | Spin-spin                                                                                                                                    |
| VI-4   | Hamiltonien global en présence d'un champ magnétique 145                                                                                     |
| VI-5   | Références 151                                                                                                                               |
| VII    | COMPARAISON ENTRE LES VALEURS EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DU PARAMETRE D'ASYMETRIE ET DE LA CONSTANCE DE COUPLAGE QUADRIPOLAIRE $e^2qQ$ 152 |
| VII-1  | Calcul du tenseur de gradient de champ électrique dans l'approximation LCAO                                                                  |
| VII-2  | Forme de l'opérateur tensoriel de gradient de champ électrique 154                                                                           |



|         | Page                                                                   |
|---------|------------------------------------------------------------------------|
| VII-3   | Approximation de TOWNES et DAILEY 155                                  |
| VII-4   | Approximation de COTTON et HARRIS 157                                  |
| VII-5   | Méthodes utilisées dans ce travail                                     |
| VII-6   | Calcul des orbitales moléculaires par les méthodes semi-empiriques 159 |
| VII-6-1 | Méthode : Extended Hückel Iterative : IEHT 160                         |
| VII-6-2 | Méthodes CNDO, INDO et MINDO 161                                       |
| VII-6-3 | Méthode CNDO 163                                                       |
| VII-6-4 | Méthode INDO                                                           |
| VII-6-5 | Méthode MINDO                                                          |
| VII-6-6 | Modifications apportées à ces différents programmes                    |
| VII-7   | Contribution des orbitales p et d à l'interaction quadripolaire 166    |
| VII-8   | Références 172                                                         |

## DEUXIEME PARTIE

|          |                                                                  |
|----------|------------------------------------------------------------------|
|          | INTRODUCTION 176                                                 |
| VIII     | DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE ET PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT 179 |
| VIII-1   | Spectromètre Bruker B-KR 323S                                    |
| VIII-2   | Système d'acquisition et d'averaging TRANSI-STORE-NICOLET 181    |
| VIII-2-1 | NICOLET-SD 77 - SW 77                                            |
| VIII-2-2 | NICOLET-TRANSI-STORE 182                                         |
| VIII-3   | Système de visualisation et dessins des spectres                 |
| VIII-4   | Miniordinateur PDP 8/E 183                                       |

|          |                                                                                                                                                                               |     |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| VIII-5   | Système goniométrique automatique                                                                                                                                             | 184 |
| VIII-6   | Mode de fonctionnement du spectromètre<br>et caractéristiques des signaux obtenus                                                                                             | 186 |
| VIII-7   | Symboles et abréviations utilisés dans<br>les chapitres VIII et IX                                                                                                            | 190 |
| VIII-8   | Références                                                                                                                                                                    | 191 |
| IX       | DEVELOPPEMENT ET MISE EN ROUTE DES TECHNI-<br>QUES DE MESURE, DE L'ANALYSE DES SIGNAUX<br>ET DE LEUR AUTOMATISATION POUR LES METHODES<br>A IMPULSIONS APPLIQUEES A LA RQN     | 193 |
| IX-1     | Programmes concernant la configuration PDP<br>NICOLET-BRUKER                                                                                                                  | 195 |
| IX-2     | Gestion des mesures expérimentales                                                                                                                                            | 197 |
| IX-2-1   | Augmentation du rapport signal/bruit (S/N)<br>et programme PLUFID                                                                                                             | 198 |
| IX-2-1-1 | Développement et description de PLUFID                                                                                                                                        | 199 |
| IX-2-1-2 | Organisation en mémoire du programme PLUFID                                                                                                                                   | 201 |
| IX-2-1-3 | Organigramme simplifié - définition des<br>variables                                                                                                                          | 202 |
| IX-2-2   | Mesure automatique de l'évolution des<br>signaux expérimentaux en fonction de valeurs<br>programmées de un ou deux paramètres et<br>programme VARPAR                          | 204 |
| IX-2-2-1 | Organisation en mémoire du programme VARPAR                                                                                                                                   | 207 |
| IX-2-2-2 | Organigramme simplifié - définition des<br>variables                                                                                                                          | 208 |
| IX-2-3   | Automation complète des expériences d'échos<br>de spins pour la détermination des temps $T_1$<br>et $T_2$ , ainsi que les phénomènes de double<br>résonance et programme ECHO | 211 |
| IX-2-3-1 | Description des trois expériences                                                                                                                                             |     |
| IX-2-3-2 | Description du programme ECHO                                                                                                                                                 | 215 |
| IX-2-3-3 | Organisation en mémoire du programme ECHO                                                                                                                                     | 219 |
| IX-2-3-4 | Organigramme simplifié                                                                                                                                                        | 220 |

|          | Page                                                                                             |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IX-3     | Traitement des données - Théorie 227                                                             |
| IX-3-1   | Analyse de Fourier                                                                               |
| IX-3-1-1 | Signaux causaux 229                                                                              |
| IX-3-1-2 | Séries finies 230                                                                                |
| IX-3-1-3 | Application aux signaux transitoires non périodiques                                             |
| IX-3-1-4 | Propriétés de la Transformation de Fourier 231                                                   |
| IX-3-1-5 | Transformation de Fourier discrète (TFD) 241                                                     |
| IX-3-1-6 | Nombre d'opérations mises en jeu par la TFD 242                                                  |
| IX-3-1-7 | Accélération du calcul de la TFD                                                                 |
| IX-3-2   | Application des opérations de convolution et de corrélation à l'analyse spectrale via la FFT 257 |
| IX-3-2-1 | Filtrage numérique                                                                               |
| IX-3-2-2 | Augmentation du rapport S/N 261                                                                  |
| IX-3-2-3 | Lissage par moindres carrés 262                                                                  |
| IX-3-2-4 | Augmentation de résolution 265                                                                   |
| IX-3-2-5 | Augmentation de résolution et/ou du rapport S/N 268                                              |
| IX-4     | Programmes concernant le traitement des données pour la configuration PDP-NICOLET 274            |
| IX-4-1   | Gestion automatique de fichiers DECTape programme AUTOMA                                         |
| IX-4-2   | Sous-routines de traitement appelées par AUTOMA 277                                              |
| IX-4-2-1 | Transformation de Fourier Rapide (TFR) et programme FASTFT                                       |
| IX-4-2-2 | Calcul du module - Programme MODULE 282                                                          |
| IX-4-2-3 | Correction de phase automatique                                                                  |
| IX-4-2-4 | Traitements impliquant une modification du signal - TRAITA 288                                   |

|          | Page                                                                                                                       |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IX-4-2-5 | Copie sur paper-tape des fichiers de données DECTape 290                                                                   |
| IX-5     | Programme combinant les deux types d'opérations : Gestion de l'expérience et traitement de l'information                   |
| IX-6     | Programmes en langages BASIC et FORTRAN II pour le traitement des données avec la configuration PDP-NICOLET 293            |
| IX-6-1   | Programme WINDOW                                                                                                           |
| IX-6-2   | Interpolation 296                                                                                                          |
| IX-6-3   | Remarques concernant des publications récentes 297                                                                         |
| IX-7     | Références 299                                                                                                             |
| X        | ANALYSE ET TRAITEMENT DE L'INFORMATION EXPERIMENTALE SUR L'ORDINATEUR UNIVAC 1108 DE L'UNIVERSITE DE GENEVE 307            |
| X-1      | Traitement des signaux expérimentaux temporels                                                                             |
| X-1-1    | Transfert et conversion des données                                                                                        |
| X-1-2    | Transformation de Fourier Rapide de de plusieurs sous-fichiers - programme FFTAUT 309                                      |
| X-2      | Ajustement de modèles théoriques aux résultats expérimentaux                                                               |
| X-2-1    | Programmes pour l'étude de monocristaux en RQN avec perturbation ZEEMAN - cas d'un spin 3/2                                |
| X-2-1-1  | Introduction                                                                                                               |
| X-2-1-2  | Méthodes d'ajustement et d'analyses 312                                                                                    |
| X-2-1-3  | Analyse des lignes de raies et de la splitting function par la méthode des perturbations - Programme ZEMRQN 314            |
| X-2-1-4  | Analyse des lignes de raies par diagonalisation de l'hamiltonien - Programme RZDIA 315                                     |
| X-2-2    | Programme pour l'étude des formes et largeurs de raies, ainsi que des enveloppes d'échos - Programmes FIDFIT et RAIFIT 316 |



|         | Page                                                                                                                      |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| X-2-2-1 | Domaine temporel et programme FIDFIT 320                                                                                  |
| X-2-2-2 | Domaine fréquentiel et programme RAIFIT 322                                                                               |
| X-3     | Calculs de spectres théoriques de monocristaux en présence d'interactions magnétiques<br>Programme HAMIL 324              |
| X-3-1   | Introduction                                                                                                              |
| X-3-2   | Description du programme 325                                                                                              |
| X-3-3   | Remarques 328                                                                                                             |
| X-4     | Calculs de spectres théoriques de poudres 330                                                                             |
| X-4-1   | Spectre RQNZ d'une poudre pour un spin 3/2<br>Programme POUDRE                                                            |
| X-4-2   | Spectre RQNZ d'une poudre pour plusieurs spins quelconques avec interactions magnétiques mutuelles - Programme HAMPOU 332 |
| X-5     | Convolution des spectres - Programme CONVOL                                                                               |
| X-6     | Références 334                                                                                                            |

### TROISIEME PARTIE

|          |                                                                                      |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| XI       | ETUDE RQN ZEEMAN D'UN MONOCRISTAL DE TRICHLORURE D'ANTIMOINE ET STRUCTURES FINES 336 |
| XI-1     | Introduction                                                                         |
| XI-2     | Purification du produit et préparation du monocristal 337                            |
| XI-3     | Structure cristalline 338                                                            |
| XI-4     | Mesures expérimentales et analyses ZEEMAN 347                                        |
| XI-4-1   | Echantillon polycristallin                                                           |
| XI-4-2   | Monocristal                                                                          |
| XI-4-2-1 | Conditions expérimentales                                                            |
| XI-4-2-2 | Mesures et analyses ZEEMAN 359                                                       |

|          | Page                                                                                                         |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| XI-4-2-3 | Point de vue de la liaison chimique 371                                                                      |
| XI-4-2-4 | Discussion de la structure fine des raies 376                                                                |
| XI-5     | Références 383                                                                                               |
| XII      | ETUDE RQN PURE ET ZEEMAN D'UN MONOCRISTAL<br>DE TRICHLORURE DE GALLIUM ET STRUCTURE FINE 385                 |
| XII-1    | Introduction                                                                                                 |
| XII-2    | Structure cristalline 387                                                                                    |
| XII-3    | Formation du monocristal 388                                                                                 |
| XII-4    | Etude RQN pure 389                                                                                           |
| XII-5    | Etude RQN ZEEMAN du monocristal 401                                                                          |
| XII-6    | Interprétation en terme de liaison chimique 428                                                              |
| XII-7    | Interprétation des structures fines 437                                                                      |
| XII-8    | Références 439                                                                                               |
| XIII     | ETUDE RQN ZEEMAN DU PERCHLORO-(1,2-DIMETHY-<br>LENE-CYCLOBUTANE) ET STRUCTURES FINES 440                     |
| XIII-1   | Introduction                                                                                                 |
| XIII-2   | Formation du monocristal                                                                                     |
| XIII-3   | Structure cristalline et RQN pure 441                                                                        |
| XIII-4   | Etude RQN ZEEMAN 443                                                                                         |
| XIII-5   | Structure fine des raies RQN 454                                                                             |
| XIII-6   | Etude par les méthodes semi-empiriques<br>des orbitales moléculaires 458                                     |
| XIII-7   | Références 463                                                                                               |
| XIV      | RECHERCHE DES STRUCTURES FINES D'ORIGINE<br>MAGNETIQUE PAR ETUDE RQN ZEEMAN DE<br>L'ACIDE CHLOROACETIQUE 464 |
| XIV-1    | Introduction                                                                                                 |
| XIV-2    | Structure cristalline                                                                                        |

|       | Page                                                                                 |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| XIV-3 | Formation des monocristaux 465                                                       |
| XIV-4 | Etude RQN pure et ZEEMAN                                                             |
| XIV-5 | Application des méthodes semi-empiriques<br>du calcul des orbitales moléculaires 470 |
| XIV-6 | Références 471                                                                       |
| XV    | ETUDE RQN ZEEMAN DES ECHANTILLONS<br>POLYCRISTALLINS 472                             |
| XV-1  | Introduction                                                                         |
| XV-2  | Simulation et création des fichiers<br>"SPECTRES" de référence 473                   |
| XV-3  | Mesures expérimentales 483                                                           |
| XV-4  | Références 488                                                                       |
| XVI   | CONCLUSION 489                                                                       |



## I INTRODUCTION

La résonance quadripolaire nucléaire (RQN) est une méthode de la spectroscopie des radiofréquences qui permet l'étude directe de la variation du gradient de champ électrique existant à l'endroit d'un noyau quadripolaire. La haute sensibilité de la RQN permet de détecter de très faibles variations des gradients de champ électrique, ainsi, cette méthode spectroscopique apporte des renseignements précieux sur la stéréochimie moléculaire en phase solide, sur les symétries cristallines et sur les forces inter et intramoléculaires. Un nombre très important de travaux ont été publiés concernant ces variations de fréquences RQN et leur corrélation avec les paramètres moléculaires et cristallins. Les raies de RQN sont également intéressantes quant à leur forme et à leur structure fine et c'est sur cet aspect de la RQN que nous allons principalement porter notre attention.

La largeur naturelle des raies RQN, quelques kilohertz en général, et leurs structures fines, résultent de l'action conjuguée de plusieurs phénomènes dont les plus importants sont : les interactions électriques au sein de la matière, les interactions magnétiques dipôle-dipôle et spin-spin, les effets isotopiques, la présence d'impuretés, les défauts cristallins, les phénomènes de relaxation, ... etc.

Il faut remarquer que le processus de refroidissement des échantillons provoque, suivant la manière dont il est effectué, des variations de largeurs de raies allant parfois du simple au double. L'analyse détaillée de la largeur et de la forme des raies, ainsi que de leur structure fine, n'est donc pas a priori un problème simple et il importe de déterminer des conditions expérimentales qui rendent les résultats reproductibles.



Parmi les différents phénomènes capables de provoquer une structure fine des raies RQN, nous avons choisi d'étudier les deux plus importants :

- 1) les interactions magnétiques
- 2) les effets isotopiques.

Les structures fines résultant de ces deux types d'interactions ne doivent pas être confondues avec le doublet éventuel provenant de l'existence de deux couplages quadripolaires accidentellement très proches. L'étude de l'évolution de la fréquence RQN en fonction de la température permet de vérifier si la structure fine résulte d'un tel effet.

Les interactions du premier type avaient déjà été décelées pour les molécules HCl, DCl, N<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> par exemple. Les études que nous avons entreprises sur des échantillons polycristallins de HCl, DCl, Cl<sub>2</sub> et l'ion HCl<sub>2</sub><sup>-</sup> à la température de l'azote liquide ont bien révélé ces structures fines, mais le caractère particulier de ces molécules nous a incités à porter notre attention sur des molécules d'aspect plus général. D'autre part, la structure fine a présenté, suivant les cas, des variations non négligeables lorsque le mode de refroidissement de l'échantillon changeait, de plus, la structure fine est parfois loin d'être claire, ce qui est particulièrement vrai pour le ion HCl<sub>2</sub><sup>-</sup> dont l'intensité du signal est très faible pour tous les complexes.

Les interactions du deuxième type avaient été étudiées dans le cas de la molécule de BCl<sub>3</sub> par exemple. Nous avons repris l'étude de cette molécule où chaque atome de chlore est lié à l'un des deux isotopes <sup>10</sup>B et <sup>11</sup>B, les abondances isotopiques sont respectivement de 18,83 et 81,17

pour cent. Les mouvements de vibrations des atomes de chlore, et par là même les gradients de champ électrique (EFG), dépendent de la masse atomique du Bore, la raie de l'atome de chlore est ainsi un doublet et l'intensité relative des composantes est dans le rapport des abondances isotopiques. Cette étude a été complétée par celle d'une série de complexes de transfert de charge de la molécule de  $\text{BCl}_3$  avec différents ligands. Dans chaque cas, la structure fine apparaît clairement, mais il n'est malheureusement pas possible de relier de manière systématique cette structure fine aux caractères structuraux des complexes considérés.

Ces études préliminaires ont montré clairement que l'état polycristallin n'est pas, dans un premier temps, bien adapté à l'étude de ces structures fines et qu'il faut lui préférer l'état monocristallin. Les premiers essais que nous avons alors effectués sur des monocristaux à température ambiante ont montré que l'information sur la structure fine est plus claire, plus simple et plus riche que pour les échantillons polycristallins et aussi qu'elle est parfaitement reproductible. On peut dire, à l'appui de ces affirmations, que :

a) La reproductibilité des résultats est assurée par la parfaite régularité de réseau du monocristal et les conditions de sa formation, dans le cas de la fusion de zone, sont, une fois déterminées, facilement reproduites. Pour éviter toute atteinte éventuelle à cette régularité de réseau, les mesures sont effectuées à la température de  $20^\circ$  centigrade plutôt qu'à celle de l'azote liquide.

b) En présence d'un réseau cristallin régulier, les niveaux énergétiques de l'interaction quadripolaire sont très peu étalés, ce qui provoque un important amincissement des raies et par là même, une considérable amélioration de la

résolution. La formation du monocristal par la méthode de fusion de zone purifie le produit, ce qui contribue à affiner les raies.

c) DAS et HAHN (NQR Spectroscopy, Acad. Press (1958) p. 33-34) ont montré que la structure fine des raies consécutive à une interaction magnétique dipôle-dipôle est simplifiée lorsqu'un faible champ magnétique est appliqué sur le monocristal (effet Zeeman). Ceci reste vrai lorsque l'interaction magnétique est indirecte.

d) Etant donné que les interactions magnétiques sont des grandeurs tensorielles et que l'effet isotopique correspond à un changement d'orientation du gradient de champ électrique, une étude Zeeman du monocristal est nécessaire afin de révéler complètement le caractère anisotrope des structures fines. L'étude Zeeman offre l'avantage supplémentaire de permettre la détermination précise de la constante de couplage quadripolaire  $e^2qQ$ , du paramètre d'asymétrie  $\eta$  et du tenseur de gradient de champ électrique dans son système d'axe principal  $\Sigma_p$ . L'évolution des structures fines en fonction de la rotation du champ magnétique par rapport au monocristal apporte de précieux renseignements qui contribuent à la détermination des origines de la structure fine (magnétique ou isotopique).

L'information obtenue par l'étude RQN Zeeman de monocristaux étant incomparablement plus riche que l'étude RQN des poudres, nous avons entrepris ces études Zeeman d'une manière systématique et détaillée afin de révéler :

- des interactions magnétiques
- des effets isotopiques

dans le but d'avoir une structure fine simple et bien résolue, le choix des molécules susceptibles de révéler des interactions magnétiques a été fait en tenant essentiellement compte des critères suivants :

- 1) la structure moléculaire ne doit être ni trop simple (par exemple  $\text{Cl}_2$ ) pour éviter les cas particuliers, ni trop compliquée pour éviter que la structure fine soit complexe et par là même peu ou pas révélée.
- 2) Les noyaux B couplés magnétiquement au noyau quadripolaire A doivent répondre aux conditions suivantes :

- leur nombre doit être minimum (optimum = 1)
- présenter une abondance isotopique de 100 % ou presque
- avoir un spin  $I$  non nul petit et un grand moment magnétique
- se trouver à une distance aussi faible que possible du noyau A
- l'ensemble AB de noyaux doit être relativement isolé du reste de la molécule.

Sur la base de ces différents critères, nous avons choisi différentes molécules. Une première catégorie met en jeu un seul noyau directement lié au noyau quadripolaire. C'est le cas des liaisons phosphore-chlore, azote-chlore et arsenic-chlore, chacun de ces atomes ayant un spin  $I$ , un moment magnétique  $\mu$  et un pourcentage isotopique ISO tels que :

$^{31}\text{P}$  :  $I = 1/2$ ,  $\mu = 1.13$  ISO = 100 %

$^{14}\text{N}$  :  $I = 1$ ,  $\mu = 0.404$  ISO = 99.64 %

$^{75}\text{As}$  :  $I = 3/2$ ,  $\mu = 1.43$  ISO = 100 %

La liaison P-Cl a été étudiée pour une série de molécules à l'état polycristallin. Dans certains cas, le spectre laisse entrevoir une éventuelle structure fine, mais seule la molécule  $(\text{PNCl}_2)_3$  a donné un monocristal satisfaisant. Le monocristal, d'une dimension d'environ  $1\text{cm}^3$ , a été obtenu par la méthode de la fusion de zone, son étude RQN Zeeman n'a pas révélé de structure fine. Pour la liaison N-Cl, seule la molécule de N-chlorosuccinimide (NCS) a donné un monocristal de dimension acceptable, ce dernier a été obtenu par évaporation lente d'une solution thermostatée de NCS dans le benzène. Quant à la liaison As-Cl, nous l'avons étudiée pour la molécule cyclique  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{As-Cl}$  sur un monocristal obtenu par la méthode de fusion de zone. L'étude Zeeman de ces deux monocristaux impliquant respectivement les liaisons N-Cl et As-Cl n'a pas donné les résultats attendus, ceci d'une part parce que l'évolution des raies n'est pas dépourvue d'ambiguïté (la qualité du monocristal est peut-être en cause) et d'autre part parce que les raies ne présentent pas de structure fine apparente. Les investigations précédentes s'étant révélées infructueuses, nous avons envisagé les interactions magnétiques pour des noyaux entre lesquels il n'existe pas de liaison chimique. Nous avons fixé notre choix sur la molécule de l'acide chloracétique  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  et sur la molécule cyclique Perchloro-(1,2-diméthylènenecyclobutane)  $\text{C}_6\text{Cl}_8$  qui mettent en jeu l'action magnétique de deux protons sur un atome de Chlore et respectivement un Chlore sur une Chlore. Le monocristal de l'acide chloracétique dans sa phase  $\beta$  a été obtenu par fusion de zone, son étude Zeeman est parfaitement claire et dépourvue d'ambiguïté et les raies ne présentent pas de structure fine. Par contre, l'étude Zeeman du monocristal de  $\text{C}_6\text{Cl}_8$  (obtenu par évaporation lente d'une solution thermostatée) révèle une structure fine qui était totalement invisible sur l'échantillon polycristallin et sur le monocristal en absence de champ.



Ce phénomène est en accord avec l'explication de DAS et HAHN mentionnée précédemment. Les calculs que nous avons effectués ont montré que l'interaction magnétique dipôle-dipôle n'est pas suffisante pour provoquer le couplage observé et que la majeure partie de ce couplage est due à une interaction magnétique indirecte (spin-spin). Pour ces deux composés, les paramètres  $\eta$ ,  $e^2qQ$  et  $\Sigma_P$  de chaque EFG ont été déterminés et la corrélation avec les orbitales moléculaires est faite avec les méthodes semi-empiriques IEHT, CNDO, INDO et MINDO.

En ce qui concerne l'effet isotopique, la molécule est choisie en considérant que le noyau lié directement au noyau quadripolaire étudié doit présenter deux isotopes de forte abondance naturelle. Le bore, le chlore, le gallium et l'antimoine répondent parfaitement à cette exigence :

|                   |               |                   |               |
|-------------------|---------------|-------------------|---------------|
| $^{10}\text{B}$   | ISO = 18.83 % | $^{11}\text{B}$   | ISO = 81.17 % |
| $^{35}\text{Cl}$  | ISO = 75 %    | $^{37}\text{Cl}$  | ISO = 24 %    |
| $^{69}\text{Ga}$  | ISO = 60.2 %  | $^{71}\text{Ga}$  | ISO = 39.8 %  |
| $^{121}\text{Sb}$ | ISO = 57.25 % | $^{123}\text{Sb}$ | ISO = 42.75 % |

Les molécules  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$  et  $\text{SbCl}_3$  ont immédiatement retenu notre attention. Ce sont des molécules tout à fait remarquables du point de vue de la RQN en ce sens que chaque atome présente un moment quadripolaire. La molécule  $\text{BCl}_3$  a été écartée du champ de nos investigations, car elle se présente à l'état liquide à température ambiante. C'est cependant une molécule que nous envisageons d'étudier dans une étape ultérieure, car les essais de formation de monocristaux que nous avons faits à basse température ont été satisfaisants. Les composés  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$  et  $\text{SbCl}_3$  ont donné d'excellents monocristaux par la méthode de la fusion de zone.

Les fréquences des atomes de chlore, de gallium et d'antimoine présentent chacune une structure fine. Une attention toute particulière a été portée à la molécule de  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$ , toutes les fréquences de tous les isotopes  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ,  $^{69}\text{Ga}$  et  $^{71}\text{Ga}$  ont été investiguées. Les études Zeeman montrent que ces structures fines sont anisotropes en ce sens qu'elles dépendent de l'orientation du monocristal par rapport au champ magnétique; les calculs effectués sur la base de ces variations montrent qu'elles correspondent à un faible changement de l'orientation de la composante principale  $\Sigma_p$  du gradient de champ électrique.

Ce changement d'orientation est de l'ordre de 0.3 degré pour la molécule de  $\text{SbCl}_3$  et inférieur à 1.3 degré pour la molécule de  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$ . Dans chaque cas, les valeurs  $e^2qQ$ ,  $\eta$  et  $\Sigma_p$  ont été déterminées et la comparaison avec les orbitales moléculaires est faite dans le cadre de l'approximation de TOWNES et DAILEY.

L'analyse finale des résultats permettant la détermination des valeurs de  $\eta$ ,  $e^2qQ$  et  $\Sigma_p$  est possible grâce à deux programmes FORTRAN que nous avons écrits pour l'ordinateur UNIVAC 1108 de l'Université de Genève. Ces deux programmes minimalisent la différence entre l'évolution des raies RQN Zeeman expérimentales et les valeurs théoriques par une méthode de moindres carrés. Le premier programme calcule les valeurs théoriques par résolution exacte de l'hamiltonien, le deuxième les calcule par une méthode de perturbation en ayant préalablement évalué approximativement les valeurs des paramètres à déterminer, en utilisant la méthode de la "splitting function" due à SENGUPTA.

Les orientations des  $\Sigma_p$  permettent d'avoir de l'information sur la structure de la molécule et nous avons également développé deux programmes FORTRAN permettant de déterminer différents paramètres géométriques moléculaires avec les  $\Sigma_p$ . Pour analyser la structure fine d'origine magné-

tique des raies RQN, nous avons écrit un programme permettant de calculer sans aucune approximation le spectre de plusieurs noyaux quadripolaires ou non, de spin quelconque en interaction magnétique directe ou indirecte entre eux. Ce programme calcule la position et l'intensité de toutes les raies d'un tel système de spins nucléaires pour différentes positions du champ magnétique par rapport au monocristal.

Il y a, dans le cadre de la RQN, une autre méthode importante sur laquelle planent un certain nombre de doutes qui rendent ses résultats peu fiables. Il s'agit de la détermination des paramètres d'asymétrie pour les noyaux de spin  $3/2$ , par l'application d'un champ magnétique sur un échantillon polycristallin. La presque totalité des résultats publiés à ce jour montrent que l'étude de cette méthode doit être approfondie. Nous avons mené cette étude en deux étapes. La première a consisté à lever toute ambiguïté sur la forme théorique des spectres. Pour cela, nous avons écrit deux programmes FORTRAN qui calculent de manière détaillée et sans approximation le spectre de poudre RQN avec perturbation Zeeman pour :

- un noyau de spin  $I = 3/2$  seul
- deux noyaux de spin  $I = 3/2$  avec interaction magnétique dipôle-dipôle et spin-spin.

Les différentes simulations que nous avons effectuées avec ces deux programmes ont permis de compléter les connaissances existantes à l'heure actuelle sur ce sujet. La deuxième étape a été d'effectuer des mesures expérimentales pour un champ d'environ 130 gauss avec le spectromètre à impulsions.

Pour mener à bien ces différentes études expérimentales, nous disposons d'un spectromètre à impulsions de radiofréquences BRUKER No :B-KR 323S en liaison directe avec un acquisateur de données 4k 18 bits NICOLET 1074 "Signal Averager" lui-même relié à un miniordinateur PDP 8/E 16k 12 bits,

équipé de deux unités de bandes magnétiques DECTapes. Cet appareillage permet donc d'utiliser les techniques à impulsions qui sont parfaitement adaptées pour l'investigation des structures fines. Elles ont en effet l'avantage, par rapport aux méthodes C.W., de restituer un spectre non déformé (phase mise à part) et sans bandes latérales. Il y a, pour ces méthodes à impulsions, essentiellement deux manières d'avoir de l'information sur les structures fines. La première consiste à mesurer la magnétisation nucléaire macroscopique qui se présente sous la forme d'un interférogramme; après une impulsion ou une série d'impulsions radiofréquences, le spectre, dont le rapport signal sur bruit S/N et la résolution peuvent être augmentés par convolution, est obtenu en effectuant la Transformation de Fourier de l'interférogramme. La série d'impulsions, lorsqu'elle est bien choisie, a sur l'impulsion unique l'avantage de mieux révéler la structure fine des raies. La deuxième manière consiste à analyser les modulations présentées par la fonction d'évolution de l'intensité des échos de spin consécutifs à une séquence d'impulsions radiofréquences. Nous avons choisi d'utiliser la première manière dans le cas particulier d'une impulsion unique de  $90^{\circ}$ . Ce choix est justifié d'une part parce que les structures fines étudiées ont, en présence d'un champ magnétique perturbateur, une définition suffisante et d'autre part parce que leur analyse est moins sujette à caution. L'appareillage a, dans son état original, des performances assez limitées, tant en ce qui concerne la qualité de mesure des structures fines, la rationalisation des expériences, que le traitement du signal. Ces inconvénients peuvent être éliminés en exploitant les possibilités offertes par le miniordinateur PDP 8/E et ses deux unités DECTapes. Nous avons donc développé des programmes en langage ASSEMBLEUR qui permettent d'effectuer automatiquement aussi bien les études que nous avons choisies (étude Zeeman de monocristaux), que celles qui suivront ce travail (échos de spin, double résonance).

L'automation des expériences et du traitement du signal par l'utilisation intensive d'un miniordinateur est, à notre époque, très importante; elle permet non seulement une parfaite rationalisation du travail et un gain de temps important, puisque la présence d'un opérateur n'est utile que pour démarrer l'expérience, mais aussi, lorsque les programmes sont suffisamment élaborés, elle rend accessibles ces méthodes spectroscopiques à des gens non spécialisés qui désirent les utiliser du point de vue du chimiste organicien par exemple. C'est dans cette optique que nous avons développé ces programmes, ainsi que ceux d'analyse des spectres écrits en FORTRAN pour l'UNIVAC 1108. Les programmes développés pour le système DECTapes-PDP-NICOLET-BRUKER permettent :

- Une augmentation d'un facteur 64 de la capacité du système d'acquisition NICOLET 1074 en utilisant la mémoire "tampon" des DECTapes, ce qui permet, par une augmentation correspondante du rapport signal sur bruit, une détection précise et sans ambiguïté des structures fines. Ce procédé s'est révélé particulièrement utile lors des études Zeeman, car dans ce cas l'intensité des raies est fortement diminuée par l'application du champ magnétique.

- Une automation complète de la gestion d'expériences telles que l'étude Zeeman d'un monocristal, l'évolution des échos de spin ou la détermination des fréquences en double résonance.

- Une automation complète du traitement d'une série de signaux expérimentaux. Nous avons, pour chaque traitement particulier, développé des programmes individuels. Ainsi, les opérations de Transformation de Fourier, filtrages, augmentation de résolution par convolution, interpolation, recherche automatique de la position, largeur et intensité des raies d'un spectre de plusieurs raies, correction de phase automatique d'un spectre de plusieurs raies, sont des opérations pilotées séparément par un programme principal qui les fait



intervenir (une au choix) sur une série de signaux expérimentaux; ces derniers sont lus successivement en mémoire PDP à partir des DECTapes, le résultat des calculs est systématiquement stocké sur DECTapes. Un soin tout particulier a été porté à l'écriture du programme de Transformation de Fourier Rapide basé sur l'algorithme de COOLEY-TUKEY, car tous nos résultats expérimentaux sont directement dépendants de la qualité de ce calcul. Nous avons, dans ce souci de précision de calcul, utilisé toute la mémoire disponible (16 k 12 bits PDP plus 4 k 18 bits NICOLÉT), ainsi chaque valeur numérique est stockée dans un format flottant et les opérations arithmétiques sont effectuées avec le floating point package 23 bits.

Pour rendre possible la gestion automatique des études Zeeman sur monocristal, nous avons construit un système goniométrique thermostatisé qui permet l'orientation spatiale programmée du monocristal par rapport au champ magnétique. Deux moteurs pas-à-pas, alimentés par un programmeur d'impulsions, lui-même piloté par le miniordinateur, effectuent la rotation du monocristal ou de la bobine de Helmholtz génératrice du champ magnétique perturbateur permanent. Ces deux rotations, qui se font selon des axes mutuellement orthogonaux, sont nécessaires à la détermination complète des gradients de champ électrique.

Pour obtenir les monocristaux par la méthode de la fusion de zone, nous avons construit deux fours basés sur la technique de Bridgman et Stockbarger. La formation d'un monocristal parfait n'est pas une chose facile et la détermination des conditions optimales de formation est un art qui tient autant de la science que de l'intuition. Cette démarche, qui procède en partie par tâtonnements, ne transforme pas chaque essai en succès et il a fallu, pour chaque composé, faire bien des tentatives avant d'obtenir un monocristal satisfaisant.

Afin de corrélér les valeurs expérimentales de  $e^2qQ$ ,  $\eta$  et  $\Sigma_p$  avec la théorie des orbitales moléculaires (OM), nous avons, suivant les cas, utilisé la méthode de TOWNES et DAILEY ou les techniques semi-empiriques IEHT, CNDO, INDO et MINDO, ces dernières étant utilisées en tenant compte des importantes simplifications proposées par TOWNES et DAILEY. Nous avons donc développé le calcul des gradients de champ électrique en ne tenant compte que des électrons des orbitales atomiques p et d de la couche de valence du noyau quadripolaire. Ce calcul, valable pour un système d'axes orthonormés quelconque, est intégré dans les différents programmes de calcul semi-empirique des orbitales moléculaires. Nous avons alors fait une étude comparative des résultats expérimentaux avec ceux de ces techniques semi-empiriques.

Cette comparaison doit être appréciée en ayant clairement à l'esprit que les simplifications de TOWNES et DAILEY ne permettent pas une détermination précise de  $\eta$ ,  $e^2qQ$  et  $\Sigma_p$  et aussi qu'aucune méthode semi-empirique de calcul des OM n'est, à l'heure actuelle, paramétrisée spécifiquement pour les interactions quadripolaires.

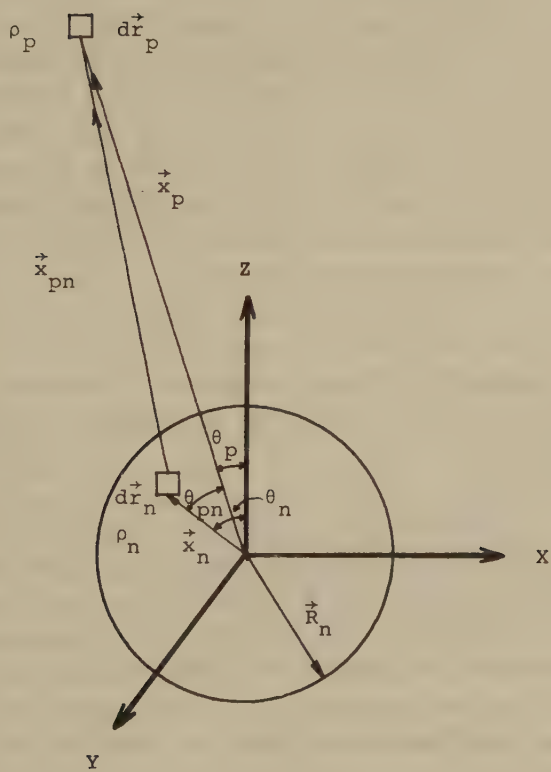
Cette méthode se révèle par contre utile pour les comparaisons intramoléculaires et intermoléculaires des grandeurs  $\eta$ ,  $e^2qQ$  et  $\Sigma_p$  correspondant à un noyau donné impliqué de différentes manières au sein d'une molécule respectivement dans plusieurs molécules. C'est dans cette optique que nous avons analysé ces grandeurs quadripolaires dans la molécule de Perchloro-(1,2-diméthylène-cyclobutane).



PREMIERE PARTIE

EXPOSE ET DEVELOPPEMENT

DES ELEMENTS THEORIQUES



## II RESONANCE QUADRIPOLAIRE

C'est en 1935 que l'idée d'une asymétrie dans la distribution des charges nucléaires a été formulée pour la première fois par SCHULER et SCHMIDT /16/. Ces auteurs avaient en effet observé une structure hyperfine inattendue dans les spectres d'émission optique de l'Europium. En 1936, CASIMIR /17/ posa les fondements théoriques de l'interaction électrique entre le moment quadripolaire nucléaire et les charges électroniques environnantes. A partir de cette date, la présence des moments quadripolaires est détectée dans les spectres de micro-onde, de résonance magnétique nucléaire et paramagnétique électronique. Il faut attendre l'année 1950 pour qu'enfin les transitions directes entre niveaux quadripolaires purs soient observées. Ce sont DEHMELT et KRUGER qui détectent les résonances quadripolaires nucléaires (RQN) des chlores 35 et 37 du transdichloroéthylène en phase solide. Dès lors, de nombreux noyaux ont été étudiés par RQN pures pour un très grand nombre de produits /19/ en phase solide. En fait, la RQN est possible pour tous les noyaux qui participent à des systèmes cristallins (cristaux moléculaires, ioniques...) avec comme restrictions :

- 1) le noyau doit avoir un spin  $S > 1$
- 2) le gradient de champ électrique à l'endroit du noyau ne doit pas être de symétrie sphérique ou de haute symétrie.

La théorie de l'interaction quadripolaire initialement élaborée par CASIMIR a ensuite été développée dans essentiellement trois travaux de Thèse, ceux de COHEN /10/, BERSOHN /11/ et DEAN /9/. De très nombreux travaux expérimentaux théoriques et de mise au point sont publiés chaque année, ainsi que des monographies /2,4,5,8,13,14,15,19,20, 21/ dont les plus importantes sont celles de DAS et HAHN /1/ et de LUCKEN /7/.



II - 1 ENERGIES D'INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES ENTRE  
LES CHARGES ELECTRIQUES ET NUCLEAIRES D'UNE  
MOLECULE : Définition des moments multipolaires  
électriques nucléaires /1,3,4,5,6,7,9,10,11,13,  
14,15,17/

D'une manière générale, l'énergie d'interaction électrostatique entre toutes les charges électriques  $\{e_i\}$  constituant une molécule est donnée par l'expression :

$$W_E = \sum_{i,j} \frac{e_i \cdot e_j}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} \quad (2-1)$$

$\vec{x}_i$  et  $\vec{x}_j$  sont les vecteurs position des charges  $e_i$  et  $e_j$  respectivement. Lorsque l'on s'intéresse plus particulièrement à l'énergie d'interaction électrostatique entre les charges d'un noyau "n" donné de la molécule et les autres charges de cette molécule, il est convenable de considérer l'ensemble  $\{e_i\}$  de charges comme deux distributions de charges continues : la distribution  $\rho_n(r_n)$  des charges du Noyau n et la distribution  $\rho_p(r_p)$  des autres charges de la molécule. Cette énergie d'interaction s'écrit :

$$W_E = \int_V p \int_V n \frac{\rho_p(\vec{r}_p) \cdot \rho_n(\vec{r}_n) d\vec{r}_p \cdot d\vec{r}_n}{|\vec{r}_n - \vec{r}_p|} \quad (2-2)$$

La relation (2) ne tient pas compte des interactions électrostatiques au sein des deux distributions  $\rho_n(r_n)$  et  $\rho_p(r_p)$  qui sont toutes deux considérées comme des constantes. Ces constantes interviennent sur les niveaux énergétiques (et cela de manière identique pour tous les niveaux), mais restent sans effet sur la différence d'énergie entre ces niveaux.

Dans de tels problèmes, il est profitable de choisir un système d'axe (X,Y,Z) centré sur le noyau et de développer en série, pour cela (1)

$$\text{posons } |\vec{x}_p| = r_p \quad |\vec{x}_n| = r_n \quad |\vec{x}_p - \vec{x}_n| = |\vec{x}_{pn}| = r_{pn}$$

le théorème du cosinus donne :

$$r_{pn}^2 = r_p^2 + r_n^2 - 2r_p \cdot r_n \cdot \cos(\theta_{pn}) \quad (2-3)$$

soit

$$\frac{1}{r_{pn}} = \frac{1}{r_p} \left[ 1 + \frac{r_n^2}{2r_p^2} - 2\left(\frac{r_n}{r_p}\right) \cos(\theta_{pn}) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2-4)$$

En supposant que les charges  $e_p$  ne pénétrèrent jamais dans le noyau, le développement en série de Mac-Laurin de  $1/r_{pn}$  donne

$$\frac{1}{r_{pn}} = \frac{1}{r_p} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r_n}{r_p}\right)^k \cdot P_k(\cos\theta_{pn}) \quad (2-5)$$

Un tel développement n'est valable que lorsque la somme à l'infini converge, ce qui n'est réalisé que pour  $\frac{r_n}{r_p} < 1$ . C'est la raison pour laquelle nous avons supposé que la condition  $r_p > r_n$  est toujours réalisée.

$P_k(\cos\theta_{pn})$  est le polynôme de Legendre d'ordre K de la variable  $\cos\theta_{pn}$

$$P_k(\cos\theta_{pn}) = \frac{1}{2^k \cdot k!} \frac{d^k}{(d\cos\theta_{pn})^k} (\cos^2\theta_{pn} - 1)^k \quad (2-6)$$

La relation (5) permet d'écrire (2) comme suit :

$$W_E = \sum_{k=0}^{\infty} \int_{v_p} \int_{v_n} \frac{\rho_p(\vec{r}_p) \rho_n(\vec{r}_n)}{r_p} \cdot \left(\frac{r_n}{r_p}\right)^k \cdot P_k(\cos \theta_{pn}) d\vec{r}_p d\vec{r}_n = \sum_{k=0}^{\infty} W_{EK} \quad (2-7)$$

$$\text{où } W_{EK} = \int_{v_p} \int_{v_n} \frac{\rho_p(\vec{r}_p) \rho_n(\vec{r}_n)}{r_p} \cdot \left(\frac{r_n}{r_p}\right)^k \cdot P_k(\cos \theta_{pn}) d\vec{r}_p d\vec{r}_n$$

L'évaluation directe de (7) est difficile puisque  $\theta_{pn}$  dépend simultanément des coordonnées nucléaires et extra-nucléaires et ainsi, la double somme n'est pas séparée en deux sommes. Une méthode très utile pour obtenir cette séparation de variables consiste à utiliser le théorème d'addition des harmoniques sphériques.

Ce théorème exprime les polynômes de Legendre sous la forme d'une combinaison linéaire de produits d'harmoniques sphériques :

$$P_k(\cos \theta_{pn}) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^{+k} (-1)^m Y_{+m}^k(\theta_n, \phi_n) Y_{-m}^k(\theta_p, \phi_p) \quad (2-8)$$

Les angles  $\theta_n, \phi_n$  d'une part et  $\theta_p, \phi_p$  d'autre part, sont les angles polaires des vecteurs  $\vec{x}_n$  et  $\vec{x}_p$  respectivement.

Les harmoniques sphériques  $Y_m^k(\theta, \phi)$  sont données par :

$$Y_m^k(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \exp(im\phi) \cdot P_m^k(\cos \theta) \quad (2-9)$$

et

$$P_m^k(\cos \theta) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \left[ \frac{2k+1}{2} \cdot \frac{(k-|m|)!}{(k+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} \sin^{|m|} \theta \cdot \frac{\partial^{|m|}}{\partial \sin^{|m|} \theta} P^k(\cos \theta)$$

(2-10)

La relation (7) peut s'écrire :

$$W_E = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \int_{v_p} \int_{v_n} \frac{\rho_p(\vec{r}_p) \cdot \rho_n(\vec{r}_n)}{r_p} \sum_{m=-k}^{+k} (-1)^m Y_{+m}^k(\theta_n, \phi_n) \cdot Y_{-m}^k(\theta_p, \phi_p) \cdot \left(\frac{r_n}{r_p}\right) \cdot d\vec{r}_p d\vec{r}_n \quad (2-11)$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{+k} A_m^k \cdot B_{-m}^k \quad (2-12)$$

$$A_m^k = \left[ \frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \int_{v_n} \rho_n(\vec{r}_n) \cdot r_n^k \cdot Y_m^k(\theta_n, \phi_n) d\vec{r}_n \quad (2-13)$$

$$B_{-m}^k = \left[ \frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \int_{v_p} \rho_p(\vec{r}_p) \cdot r_p^{-(k+1)} \cdot Y_{-m}^k(\theta_p, \phi_p) d\vec{r}_p \quad (2-14)$$

En définissant l'état du noyau par une fonction  $\psi_n(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_B)$  des coordonnées de ses B nucléons, la densité de charge nucléaire peut s'écrire comme la valeur moyenne de l'opérateur densité de charge nucléaire au point  $\vec{r}_n$

$$\rho_n(\vec{r}_n) = \langle \psi_n | \sum_{i=1}^B e_i \delta(\vec{r}_n - \vec{R}_i) | \psi_n \rangle \quad (2-15)$$

où  $e_i = e$  pour un proton et zéro pour un neutron.

De (13), (14) et (15) on déduit que  $A_m^k$  peut s'écrire comme une valeur moyenne  $A_m^k = \langle \underline{A}_m^k \rangle$  où l'opérateur nucléaire  $\underline{A}_m^k$  est défini par :

$$\underline{A}_m^k = \left[ \frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \sum_{i=1}^B e_i \cdot R_i^k \cdot Y_m^k(\theta_i, \phi_i) \quad (2-16)$$

où  $R_i$ ,  $\theta_i$  et  $\phi_i$  sont les coordonnées polaires des B nucléons.

De même,  $B_m^k$  est la valeur moyenne  $B_m^k = \langle \underline{B}_m^k \rangle$  de l'opérateur

$$B_m^k = -e \left[ \frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \sum_{j=1}^N r_j^{-(k+1)} Y_m^k(\theta_j, \phi_j) \quad (2-17)$$

où  $r_j$ ,  $\theta_j$  et  $\phi_j$  sont les coordonnées polaires de  $N$  électrons. L'énergie d'interaction électrostatique entre les charges nucléaires et celles qui entourent le noyau sont données par la valeur moyenne de l'hamiltonien

$$\underline{H}_E = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{+k} \underline{A}_m^k \cdot \underline{B}_{-m}^k \quad (2-18)$$

d'après leur définition (16) et (17) les opérateurs  $\underline{A}_m^k$  et  $\underline{B}_{-m}^k$  se transforment par rotation des axes de coordonnées comme les harmoniques sphériques d'ordre  $k$ ; ce sont donc par définition des opérateurs tensoriels d'ordre  $k$ .

L'opérateur tensoriel  $\underline{A}_m^k$  à  $2k + 1$  composante est le moment multipolaire d'ordre  $k$  du noyau.

L'opérateur tensoriel  $\underline{B}_{-m}^k$  à  $2k + 1$  composante correspond à la  $k$  ième dérivée du potentiel électrique créé par les charges extranucléaires à l'endroit du noyau.

## II - 1 1 RESTRICTIONS EN CE QUI CONCERNE LES OPERATEURS MULTIPOLAIRES ELECTRIQUES NUCLEAIRES

### a) restrictions de parité /14/

Soit  $\underline{P}$  l'opérateur de parité qui intervertit les coordonnées d'espace; par exemple, il change le signe des composantes d'un vecteur  $\vec{R}_n$ . Soit  $\underline{H}_n$ , l'hamiltonien du système nucléaire, dans l'hypothèse où  $\underline{P}$  et  $\underline{H}_n$  commutent, et en absence de dégénérescence, les fonctions propres de  $\underline{H}_n$  sont aussi fonctions propres de  $\underline{P}$  avec la valeur propre  $P$ . Soit  $\Psi(R)$ , fonction propre non dégénérée de  $\underline{H}_n$

$$\underline{P} \Psi(x_n, y_n, z_n) = p \Psi(x_n, y_n, z_n) = \Psi(-x_n, -y_n, -z_n) \quad (2-19)$$

et

$$\underline{P}^2 \Psi(x_n, y_n, z_n) = \Psi(x_n, y_n, z_n)$$

$$\text{d'où } p^2 = 1 \quad \text{et} \quad P = \pm 1$$

Ainsi, selon les hypothèses ci-dessus, tous les états doivent être soit pairs, soit impairs (multipliés par + 1 ou - 1 sous l'action de  $\underline{P}$ ). Dans chaque cas,  $\Psi \cdot \Psi^*$  est invariant à l'action de  $\underline{P}$ , donc

$$\rho_n(x_n, y_n, z_n) = \rho_n(-x_n, -y_n, -z_n) \quad (2-20)$$

Cependant, d'après (7), le multipôle d'ordre  $k$  est proportionnel à

$$\int_V r_n^k \cdot \rho_n(x_n, y_n, z_n) \cdot P_k d\tau_n \quad (2-21)$$

et  $P_k$  ne change de signe que si  $k$  est impair et dans ce cas l'intégrale (21) s'annule.



Ainsi, les moments multipolaires, électrostatiques, nucléaires d'ordre  $k$  impair sont théoriquement impossibles. D'une manière générale, on peut dire que le moment multipolaire électrique a une parité bien définie égale à  $(-1)^k$ , indépendante de  $m$ , et qu'il est nul pour  $k$  impair. Cependant, ceci a été démontré pour un état nucléaire donné. Rien ne s'oppose à ce que des éléments de matrice d'opérateurs multipolaires impairs existent entre deux états nucléaires différents. Cependant, la répartition en énergie entre l'état nucléaire fondamental et les états excités est très grande, et c'est une très bonne approximation de considérer que nos calculs ne nécessitent que la connaissance d'éléments de matrice de la forme  $\langle \text{Im} | \underline{A}_{-m}^k | \text{Im}' \rangle$  lesquels, sont diagonaux pour tous les nombres quantiques (sauf  $m$ ) tels que  $I$ , lequel caractérise l'état nucléaire fondamental. Ici  $m$  est le nombre quantique magnétique qui caractérise l'orientation du spin nucléaire  $I$ .

b) Restriction sur la limite supérieure de l'ordre des multipôles électriques nucléaires et règles de sélection.

Considérons le système que constitue le noyau et appliquons le théorème de Wigner-Eckart : Soient deux multiplicités  $(\tau, I)$  et  $(\tau', I')$  du système que constituent respectivement les vecteurs de base des espaces  $E(\tau, I)$  et  $E(\tau', I')$ , ils sont donc les vecteurs de base des représentations standard  $\{\underline{I}^2 \underline{I}_Z\}$  et  $\{\underline{I}'^2 \underline{I}'_Z\}$ . Pour  $\tau, \tau', I$  et  $I'$  donnés on peut définir  $(2I + 1) \cdot (2I' + 1) \cdot (2k + 1)$  nombres qui sont les divers éléments de matrice de  $2k + 1$  composantes d'un opérateur tensoriel irréductible  $\underline{A}_k$  donné. Le Théorème de Wigner-Eckart affirme que ces éléments de matrice sont les mêmes à une constante multiplicative près pour tous les opérateurs tensoriels irréductibles  $\underline{A}_k$ . On représente cette constante par la notation  $\langle \tau' I' | \underline{A}_k | \tau I \rangle$ .

Ainsi, un élément de matrice tel que  $\langle \tau' I' M' | \underline{A}_k^m | \tau I M \rangle$  où  $M = I_z$ ,  $M' + I_z'$  est égal à

$\langle \tau' I' M' | \underline{A}_k^m | \tau I M \rangle = \langle I K M m | I K I' M' \rangle \cdot \langle \tau' I' | \underline{A}_k | \tau I \rangle$  où le terme  $\langle \tau' I' | \underline{A}_k | \tau I \rangle$  est une quantité qui est constante pour un jeu donné de  $\tau', I', k, \tau, I$  et est indépendante de  $M, M'$  et  $m$ ; alors que le facteur  $\langle I K M m | I K I' M' \rangle$  est le coefficient de CLEBSCH-GORDON bien connu dans la composition des moments cinétiques. D'après les propriétés des coefficients de CLEBSCH-GORDON, la grandeur  $\langle I K M m | I K I' M' \rangle$  ne peut être différente de zéro que si l'on a à la fois

$$M' = M + m \quad (2-22)$$

$$|I - I'| \leq K \leq I + I' \quad (2-23)$$

En conséquence : 1) si l'une au moins de ces deux relations n'est pas réalisée, l'élément de matrice  $\langle \tau' I' M' | \underline{A}_k^m | \tau I M \rangle$  est nécessairement nul. Nous obtenons ainsi des règles de sélection qui permettent sans calcul, de simplifier considérablement la recherche de la matrice représentant un opérateur multipolaire  $\underline{A}_k^m$  quelconque.

2) pour un noyau de spin  $I$  donné, l'élément de matrice  $\langle \tau' I M' | \underline{A}_k^m | \tau I M \rangle$  ne sera différent de zéro que si  $k \leq 2I$ . En d'autres termes, pour un spin  $I$  donné, l'ordre multipolaire supérieure est limité à  $k = 2I$ .

Remarque : Lors du calcul du champ magnétique créé par un ensemble de charges en mouvement, les moments multipolaires magnétiques nucléaires s'introduisent de façon analogue.

On en déduit la règle suivante :

1) la parité des moments multipolaires magnétiques nucléaires est opposée à celle des moments multipolaires électriques nucléaires, elle est égale à  $(-1)^{k+1}$  et ils sont nuls pour  $k$  pairs.

2) les règles de sélection pour les éléments de matrice des moments magnétiques sont :  $M' = M + m$

$$|I - I'| \leq K \leq I + I'$$

avec comme conséquence: i) la nullité de l'élément de matrice lorsqu'au moins l'une de ces deux conditions n'est pas réalisée.

ii) pour un noyau de spin  $I$  donné l'ordre multipolaire magnétique est limité pour sa valeur supérieure à  $k = 2I$ .

## II-1-2 Moments magnétiques et électriques multipolaires en fonction du spin.

Notons  $\underline{M}_{(k)}$  le moment magnétique nucléaire  $2^k$  polaire, il s'agit d'un opérateur tensoriel irréductible d'ordre  $k$  et de parité  $(-1)^k$ .

Notons  $\underline{Q}_{(k)}$  le moment électrique nucléaire  $2^k$  polaire, il s'agit d'un opérateur tensoriel irréductible d'ordre  $k$  et de parité  $(-1)^{k+1}$ .

Le genre et le nombre de ces moments  $\underline{M}_{(k)}$  et  $\underline{Q}_{(k)}$  nucléaires dépendent du spin  $I$  du noyau. L'application des règles établies précédemment permet de les énumérer :

Spin  $I = 0$  aucun moment magnétique ou électrique.

$I = \frac{1}{2}$   $\underline{M}_{(1)}$  existe

$I = 1$   $\underline{M}_{(1)}$ ,  $\underline{Q}_{(2)}$

$I = 3/2$   $\underline{M}_{(1)}$ ,  $\underline{Q}_{(2)}$ ,  $\underline{M}_{(3)}$

$I = 2$   $\underline{M}_{(1)}$ ,  $\underline{Q}_{(2)}$ ,  $\underline{M}_{(3)}$ ,  $\underline{Q}_{(4)}$  (2-24)

$I = 5/2$   $\underline{M}_{(1)}$ ,  $\underline{Q}_{(2)}$ ,  $\underline{M}_{(3)}$ ,  $\underline{Q}_{(4)}$ ,  $\underline{M}_{(5)}$

$I = 3$  idem à  $I = 5/2 + \underline{Q}_{(6)}$

$I = 7/2$  idem à  $I = 3 + \underline{M}_{(7)}$

$I = 4$  idem à  $I = 7/2 + \underline{Q}_{(8)}$

$I = 9/2$  idem à  $I = 4 + \underline{M}_{(9)}$

Remarque : Tous les noyaux possédant un moment quadripolaire nucléaire ont au moins un moment magnétique dipolaire. Cette propriété est essentielle pour l'étude de la résonance quadripolaire nucléaire.

## II - 1 - 3 ENERGIE D'INTERACTION DES DIFFERENTS MOMENTS MULTIPOLAIRES

### a) Moment multipolaire magnétique nucléaire

Jusqu'à aujourd'hui, l'expérience n'a pas montré l'existence de moments magnétiques nucléaires autres que le dipôle et l'octupôle magnétiques. La détection du dipôle magnétique nucléaire est à la base de plusieurs méthodes expérimentales, dont l'une des plus importantes est la résonance magnétique nucléaire (RMN). L'octupôle (invisible en RMN de la matière condensée) a été décelé par la méthode des jets atomiques. /Abraham p. 178/

Ainsi, seul le moment magnétique dipolaire est à prendre en considération dans le cadre de la RQN. Le dipôle magnétique  $\vec{\mu}_N$  est toujours parallèle au spin  $I$ , ceci parce qu'à l'intérieur de la multiplicité des sous-états d'un état nucléaire donné de spin  $I$ , tous les opérateurs tensoriels d'ordre  $k$  donné (et en particulier les vecteurs) ont les mêmes éléments de matrice. Il faudrait appliquer au noyau un champ magnétique de l'ordre de  $10^{16}$  gauss ou plus, pour que son énergie magnétique  $-\vec{\mu}_N \cdot \vec{H}$  devienne comparable à l'intervalle d'énergie entre deux états nucléaires différents et que l'approximation  $\vec{\mu}_N = \gamma_N \hbar \vec{I}$  ne soit plus justifiée.

L'énergie d'interaction magnétique du moment nucléaire  $\vec{\mu}_N$  avec les électrons qui l'entourent est faible par rapport aux séparations d'énergie atomique, elle peut donc être donnée au premier ordre. Pour un noyau de spin  $\vec{I}$  et un électron de spin  $\vec{s}$  et de moment cinétique orbitale  $\vec{L}$ , cette énergie vaut :

$$H_{\text{dD}} = 2\beta\gamma\hbar\vec{I} \cdot \left[ \frac{\vec{L}}{r^3} - \frac{\vec{s}}{r^3} + \frac{3 \cdot \vec{r} \cdot (\vec{s} \cdot \vec{r})}{r^5} + \frac{8\pi}{3} \cdot \vec{s} \cdot \vec{I} |\psi_e(0)|^2 \right] \quad (2-25)$$

$\beta$  = magnéton de Bohr

$\gamma$  = rapport gyromagnétique du noyau

$r$  = est le vecteur entre le noyau et l'électron

Dans une substance diamagnétique l'effet de  $H_{dD}$  est nul par suite du blocage du moment orbital et de la nullité du spin total. L'interaction des noyaux avec les électrons a cependant les effets suivants :

a) Existence d'un effet d'écran (ou de déplacement chimique) lors de l'application d'un champ magnétique  $\vec{H}_O$ , lorsque  $\vec{H}_O$  est faible (quelques centaines de gauss), cet effet est tout à fait négligeable pour les molécules diamagnétiques.

b) Existence d'interaction spin-spin indirecte entre deux noyaux par l'intermédiaire des électrons (entre zéro et quelques kilohertz)

c) Une interaction dipolaire directe entre deux moments nucléaires (entre zéro et quelques kilohertz)

d) De déplacer les niveaux d'énergie nucléaire par l'application d'un champ magnétique (effet Zeeman)

e) De provoquer des transitions entre des états de  $I_z = m$  différents par l'application d'un faible champ magnétique radio-fréquence (effet de résonance).

Les effets a), b), c) et d) ont la propriété de déplacer les niveaux d'énergie et généralement d'une manière qui n'est pas identique pour chaque niveau ce qui a pour conséquence de déplacer les fréquences de résonance et de lever certaines dégénérescences lorsqu'elles existent. De plus les effets b) et c) contribuent d'une part aux phénomènes spin-spin et spin-réseau, et d'autre part à l'élargissement des raies et à leur structure fine.



b) Moments multipolaires électriques nucléaires

La forme de l'opérateur montre que l'énergie d'interaction  $E_k$  d'un moment multipolaire d'ordre  $k$  dépend fortement du terme  $(r_n/r_p)^k$ . Ainsi, lorsque l'on passe d'un multipôle d'ordre  $k_1$  à un multipôle d'ordre supérieur  $k_2$ , la variation approximative de l'énergie d'interaction est donnée par la relation :

$$\Delta E = E_k \cdot (r_n/r_p)^{(k_2-k_1)} \quad (2-26)$$

Les valeurs typiques des rayons nucléaires  $r_n$  et électroniques orbital  $r_p$  sont respectivement  $10^{-12}$  et  $10^{-8}$  cm. L'énergie d'interaction électrostatique entre une charge ponctuelle et les électrons (monopôle,  $k = 0$ ) est de l'ordre de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  et correspond aux fréquences de l'ultraviolet. Ainsi, le quadrupôle est approximativement

$$E_0 \cdot (r_n/r_p)^2 = E_0 \cdot 10^{-8} = 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ ou } 30 \text{ MHz}$$

l'hexadécapôle  $E_0 \cdot 10^{-16} = 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$  ce qui est inférieur à 1 Hz et ainsi de suite.

Cette comparaison montre clairement que les énergies d'interaction correspondant aux termes multipolaires d'ordre  $k > 2$  sont généralement hors de portée de l'expérience.

Etant donné que le monopôle a pour propriété de translater tous les niveaux énergétiques d'une même quantité, ce terme ne joue pas de rôle en spectroscopie et est éliminé. Le premier terme non nul est le moment quadrupolaire nucléaire ( $k=2$ ) et puisque les termes d'ordre supérieur sont négligeables, c'est sur lui que nous allons concentrer notre attention.

## II - 2 L'HAMILTONIEN QUADRIPOLAIRE

L'hamiltonien quadripolaire s'écrit :

$$\underline{H}_2 = \underline{H}_Q = \sum_{m=-2}^{+2} \underline{A}_{-m}^2 \cdot \underline{B}_{-m}^2 \quad (2-27)$$

Afin d'avoir des termes facilement manipulables par le théorème de Wigner-Eckart, il est utile d'exprimer la fonction  $r_n^2 y_m^2$  (ici  $n$  est l'indice qui numérote les nucléons) sous la forme d'un polynôme du deuxième degré :

$$\begin{aligned} R_n^2 \cdot Y_2^2 &= \frac{M\sqrt{6}}{4} \cdot (x_n + iy_n)^2, \quad R_n^2 \cdot Y_1^2 = -\frac{M\sqrt{6}}{2} (x_n + iy_n) \cdot z_n \\ R_n^2 \cdot Y_0^2 &= \frac{M}{2} \cdot (3z_n^2 - R_n^2), \quad R_n^2 \cdot Y_{-1}^2 = \frac{M\sqrt{6}}{2} (x_n - iy_n) \cdot z_n \\ R_n^2 \cdot Y_{-2}^2 &= \frac{M\sqrt{6}}{4} \cdot (x_n - iy_n)^2, \quad M = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \end{aligned} \quad (2-28)$$

Ces relations nous permettent alors d'écrire les composantes  $\underline{A}_{-m}^2$  de l'opérateur moment quadripolaire nucléaire sous la forme

$$\begin{aligned} \underline{A}_{\pm 2}^2 &= \frac{\sqrt{6}}{4} \cdot \sum_n e_n \cdot (\underline{x}_n \pm i \underline{y}_n)^2 \\ \underline{A}_{\pm 1}^2 &= \frac{\sqrt{6}}{2} \cdot \sum_n e_n z_n \cdot (\underline{x}_n \pm i \underline{y}_n) \\ \underline{A}_0^2 &= \frac{1}{2} \cdot \sum_n e_n \cdot (3z_n^2 - R_n^2) \end{aligned} \quad (2-29)$$

D'après le théorème sur les opérateurs tensoriels, pour un état nucléaire du moment cinétique  $\underline{I}^2$  dont la valeur propre vaut  $I(I+1)$ , à l'intérieur de la multiplicité de  $2I+1$  sous états  $I_z = m_I$ , les  $\underline{A}_{-m}^2$  ont, à une constante multiplicative près, les mêmes éléments de matrice que l'opérateur tensoriel hermitique formé par les composantes du vecteur  $\vec{I}^>$  (nous omettons dorénavant l'indice  $k=2$ ).

$$\begin{aligned}
 \underline{Q}^{\pm 2} &= \alpha \cdot \frac{\sqrt{6}}{4} \cdot (\underline{I}^{\pm})^2 \\
 \underline{Q}^{\pm 1} &= \alpha \cdot \frac{\sqrt{6}}{4} \cdot (\underline{I}_z \underline{I}^{\pm} + \underline{I}^{\pm} \underline{I}_z) \\
 \underline{Q}^0 &= \alpha \cdot \frac{1}{2} \cdot (3\underline{I}_z^2 - \underline{I}(\underline{I}+1))
 \end{aligned} \tag{2-30}$$

La valeur de la constante s'obtient en écrivant que, par exemple,  $\underline{Q}^0$  et  $\underline{A}_O^2$  ont la même valeur moyenne dans le sous-état  $\underline{I}_z = I$  que nous écrivons  $\langle \tau II \rangle$ . L'usage est de représenter par le symbole  $eQ$  la quantité :

$$eQ = \langle \tau II | \sum_n e_n (3z_n^2 - r_n^2) | \tau II \rangle \tag{2-31}$$

$$\begin{aligned}
 \text{si l'on écrit : } eQ &= 2 \cdot \langle \tau II | \underline{A}_O^2 | \tau II \rangle = \langle \tau II | \underline{Q}^0 | \tau II \rangle \\
 &= \alpha \cdot \langle \tau II | 3\underline{I}_z^2 - \underline{I}(\underline{I}+1) | \tau II \rangle
 \end{aligned}$$

$$\text{on trouve} \quad \alpha = \frac{eQ}{I(2I-1)} \tag{2-32}$$

et les équations (30) s'écrivent alors :

$$\begin{aligned}
 \underline{Q}^{\pm 2} &= \frac{eQ}{I(2I-1)} \cdot \frac{\sqrt{6}}{4} \cdot (\underline{I}^{\pm})^2 \\
 \underline{Q}^{\pm 1} &= \frac{eQ}{I(2I-1)} \cdot \frac{\sqrt{6}}{4} \cdot (\underline{I}_z \underline{I}^{\pm} + \underline{I}^{\pm} \underline{I}_z) \\
 \underline{Q}^0 &= \frac{eQ}{I(2I-1)} \cdot \frac{1}{2} \cdot (3\underline{I}_z^2 - \underline{I}(\underline{I}+1))
 \end{aligned} \tag{2-33}$$

La relation (31) montre que  $eQ = 0$  si la répartition des charges nucléaires est à symétrie sphérique. Si  $eQ > 0$ , cette distribution de charges est un ellipsoïde allongé sur l'axe du spin nucléaire.

Si  $eQ < 0$ , la distribution de charge est un ellipsoïde aplati sur l'axe du spin. La valeur de  $eQ$  donne donc une mesure de l'écart à la symétrie sphérique des charges nucléaires, alors que son signe caractérise la manière dont cet écart s'effectue. L'expression (31) montre que  $Q$  a les dimensions d'une surface. Son ordre de grandeur est celui des sections nucléaires, soit entre  $10^{-26}$  et  $10^{-24}$   $\text{cm}^2$ , autrement dit entre  $10^{-2}$  et 1 barn en utilisant l'unité nucléaire : le barn =  $10^{-24}$   $\text{cm}^2$ . Bien que le moment quadripolaire soit en tenseur,  $Q$  est appelé un peu improprement le moment quadripolaire nucléaire, il s'agit en fait de la valeur principale du tenseur quadripolaire le long de l'axe du spin. Les composantes  $B_m^2$  peuvent être développées de la même manière que les  $A_m^2$ , on obtient alors :

$$B_0^2 = \frac{e}{2} \sum_{p=1}^N \frac{(3z_p^2 - r_p^2)}{r_p^5} = \frac{e}{2} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_{r=0} = \frac{e}{2} V_{zz} \quad (2-34)$$

où  $V(x, y, z)$  est le potentiel électrostatique produit par les électrons au point  $(x, y, z)$ . Dans (34),  $V_{zz}$  est encore un opérateur électronique. La valeur moyenne  $V_{zz} = \langle \Psi_e | V_{zz} | \Psi_e \rangle$ , prise sur une fonction d'onde électronique, est un nombre. On trouve aussi :

$$B_{\pm 1}^2 = \pm e \frac{\sqrt{6}}{2} \sum_p \frac{z_p}{r_p^5} \frac{(x_p \pm i y_p)}{r_p} = \pm e \frac{\sqrt{6}}{6} (V_{xz} \pm i V_{yz}) \quad (2-35)$$

$$B_{\pm 2}^2 = e \frac{\sqrt{6}}{4} \sum_p (x_p^2 - y_p^2 \pm 2i x_p y_p) = \frac{e\sqrt{6}}{12} (V_{xx}^2 - V_{yy}^2 \pm 2i V_{xy})$$

L'hamiltonien qui décrit l'interaction quadripolaire s'écrit maintenant :

$$H_Q = \sum_{m=-2}^{+2} Q_m B_{-m}^2 \quad (2-36)$$

A partir de ce stade, le développement de la formule du couplage quadripolaire se divise en deux voies qui correspondent aux deux possibilités suivantes :

1) les atomes ou les molécules considérés possèdent un moment cinétique.

2) les atomes ou les molécules considérés ne possèdent pas de moment cinétique.

Dans la matière condensée, c'est la deuxième possibilité qui se vérifie, sauf dans quelques substances paramagnétiques comme les terres rares. On peut alors remplacer les opérateurs  $\underline{V}_{jk}$  par leurs valeurs moyennes  $V_{jk}$  prises sur l'unique fonction d'onde qui représente l'état électronique non dégénéré. Ainsi, les opérateurs  $\underline{V}_{jk}$  des équations (34) et (35) sont remplacés par les constantes  $V_{jk}$  et l'opérateur tensoriel devient le tenseur :

$$V^0 = \frac{e}{2} \cdot V_{zz}$$

$$V^{\pm 1} = \frac{e}{\sqrt{6}} \cdot (V_{zx} \pm iV_{zy})$$

$$V^{\pm 2} = \frac{e}{2\sqrt{6}} \cdot (V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}) \quad (2-37)$$

L'hamiltonien quadripolaire s'écrit maintenant :

$$\underline{H}_Q = \sum_{m=-2}^{+2} \underline{Q}^m V^{-m} \quad (2-38)$$

L'expression cartésienne s'obtient en effectuant la sommation ce qui donne :

$$\underline{H}_Q = \sum_{j,k} V_{jk} \cdot \underline{Q}_{jk} \quad \text{avec } j,k = x,y,z \quad (2-39)$$

$$\underline{Q}_{jk} = \frac{e^2 Q}{6I(2I-1)} \left\{ \frac{3}{2} (\underline{I}_j \underline{I}_{-k} + \underline{I}_{-k} \underline{I}_j) - \delta_{jk} I(I+1) \right\} \quad (2-40)$$

est l'opérateur tensoriel cartésien moment quadripolaire.

$$V_{jk} = (\partial^2 V / \partial j \partial k) \quad (2-41)$$

est appelé tenseur gradient de champ électrique à l'origine. Etant donné que le champ électrique à l'endroit du noyau est créé uniquement par des charges qui lui sont extérieures, l'équation de Laplace s'applique ici :

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (2-42)$$

c'est-à-dire que le tenseur  $V_{jk}$  est à trace nulle, de plus il est symétrique :  $V_{jk} = V_{kj}$ .

Etant donné que l'opérateur tensoriel  $\underline{Q}_{jk}$  s'exprime à l'aide des composantes de l'opérateur moment cinétique nucléaire  $\underline{I}$  et de la constante moment quadripolaire  $Q$ , on peut donner une autre forme cartésienne à l'énergie d'interaction  $\underline{H}_Q$

$$\underline{H}_Q = \frac{e^2 Q}{2I(2I-1)} \cdot \underline{I} \underline{V} \underline{I} \quad (2-43)$$

où le tenseur  $\underline{V}$  a les composantes  $V_{jk}$  décrites ci-dessus.

En utilisant l'équation de Laplace (42) et l'identité

$$\underline{I}_x^2 + \underline{I}_y^2 + \underline{I}_z^2 = I(I+1)$$

où  $I(I+1)$  est la valeur propre de l'opérateur  $\underline{I}^2$ , (43) peut se mettre sous la forme :



$$\begin{aligned} H_Q = \frac{e^2 Q}{2I(2I-1)} & \left[ \frac{1}{2} \{ (V_{xx} - V_{yy}) (\underline{I}_x^2 - \underline{I}_y^2) + V_{zz} (3\underline{I}_z^2 - I(I+1)) \} \right. \\ & \left. + V_{xy} (\underline{I}_x \underline{I}_y + \underline{I}_y \underline{I}_x) + V_{yz} (\underline{I}_y \underline{I}_z + \underline{I}_z \underline{I}_y) + V_{zx} (\underline{I}_x \underline{I}_z + \underline{I}_z \underline{I}_x) \right] \quad (2-44) \end{aligned}$$

laquelle est valable pour un système de coordonnées  $x, y, z$  quelconque. Lorsque le système d'axes choisi est celui qui diagonalise le tenseur gradient de champ électrique  $\underline{V}$ , l'hamiltonien devient (en utilisant le fait que la trace est invariante à l'effet d'une opération unitaire)

$$H_Q = \frac{e^2 Q}{4I(2I-1)} \left[ V_{zz} (3\underline{I}_z^2 - \underline{I}^2) + (V_{xx} - V_{yy}) (\underline{I}_x^2 - \underline{I}_y^2) \right] \quad (2-45)$$

avec

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad (2-46)$$

Il est d'usage de définir deux grandeurs,  $\eta$  et  $q$ , appelées paramètre d'asymétrie et gradient de champ par les équations

$$eq = V_{zz} \quad (2-47)$$

$$\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad (2-48)$$

Ainsi l'hamiltonien peut s'écrire

$$H_Q = A \left[ 3\underline{I}_z^2 - \underline{I}^2 + \eta (\underline{I}_x^2 - \underline{I}_y^2) \right] \quad (2-49)$$

ou en utilisant les opérateurs escalateurs

$$\begin{aligned} \underline{I}^+ &= \underline{I}_x + i\underline{I}_y \\ \underline{I}^- &= \underline{I}_x - i\underline{I}_y \end{aligned} \quad (2-50)$$

$$\underline{H}_Q = A \cdot \left[ 3\underline{I}_z^2 - \underline{I}^2 + \frac{\eta}{2} (\underline{I}^{+2} + \underline{I}^{-2}) \right] \quad (2-51)$$

avec

$$A = \frac{e^2 Q q}{4I(2I-1)} \quad (2-52)$$

ou encore

$$\underline{H}_Q = A \cdot \begin{pmatrix} \underline{I}_x \\ \underline{I}_y \\ \underline{I}_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -(1-\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -(1+\eta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \underline{I}_x \\ \underline{I}_y \\ \underline{I}_z \end{pmatrix} \quad (2-53)$$

Les expériences effectuées dans ce travail déterminent les grandeurs relatives des composantes principales du gradient de champ électrique, donc  $\eta$ , leurs orientations par rapport aux axes du laboratoire (les orientations sont données par les angles d'Eulers  $\alpha, \beta, \gamma$ ) et la constante  $e^2 q Q$ .

II - 3 ELEMENTS DE MATRICES NON NULS  
DE L'HAMILTONIEN QUADRIPOLAIRE

Les éléments de matrices de  $H_Q$  dépendent directement des éléments de matrices du moment cinétique du type :

$$\langle m | 3I_z^2 - I^2 | m \rangle = c_m \quad (2-54-1)$$

$$\langle m+1 | I^+ | m \rangle = b_m \quad (2-54-2)$$

$$\langle m-1 | I^- | m \rangle = b_{m-1} \quad (2-54-3)$$

$$\langle m+2 | I^{+2} | m \rangle = \langle m+2 | I^+ | m+1 \rangle \langle m+1 | I^+ | m \rangle = b_{m+1} b_m \quad (2-54-4)$$

$$\langle m-2 | I^{-2} | m \rangle = \langle m-2 | I^- | m-1 \rangle \langle m-1 | I^- | m \rangle = b_{m-2} b_{m-1} \quad (2-54-5)$$

où  $b_m = \left[ I(I+1) - m(M+1) \right]^{\frac{1}{2}}$  (2-54-6)

$$c_m = 3m^2 - I(I+1) \quad (2-54-7)$$

## II - 4 RESONANCE QUADRIPOLAIRE PURE (RQN)

La résonance quadripolaire consiste à induire et détecter les transitions permises entre les différents niveaux d'énergie quadripolaire. Ces niveaux s'obtiennent par la résolution de l'équation matricielle aux valeurs propres

$$\underline{H}_Q |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2-55)$$

la fonction  $|\Psi\rangle$  étant une combinaison linéaire de fonctions de base. Ces fonctions de base sont choisies dans une représentation où les valeurs propres  $m$  de  $\underline{I}_z$  sont diagonales, ce sont les fonctions bien connues  $|I, m\rangle$  communément notées  $|m\rangle$ . Ainsi

$$|\Psi\rangle = \sum_I c_I |m_I\rangle \quad (2-55')$$

Les transitions entre les niveaux d'énergie sont provoquées par l'application d'un champ magnétique oscillant qui interagit avec le moment magnétique nucléaire, ce qui crée une perturbation dépendante du temps.

Du point de vue électrique, il est théoriquement possible d'agir sur le moment quadripolaire électrique nucléaire (le dipôle électrique nucléaire n'existant pas) en appliquant un gradient de champ électrique oscillant, mais les valeurs de gradient de champ nécessaires ne sont techniquement pas obtenables en laboratoire. Cependant, comme les moments quadripolaires électriques et dipolaires magnétiques sont rigidement liés, un champ magnétique radiofréquence est tout à fait approprié.

L'hamiltonien dépendant du temps représentant cette interaction s'écrit :

$$H_{rf} = -\gamma h \left[ H_x(t) \cdot \underline{I}_x + H_y(t) \cdot \underline{I}_y + H_z(t) \cdot \underline{I}_z \right] \quad (2-56)$$

est le rapport gyromagnétique du noyau et  $H_x(t)$ ,  $H_y(t)$ ,  $H_z(t)$  les composantes du champ magnétique radiofréquence. En utilisant le fait que les opérateurs  $\underline{I}_x$  et  $\underline{I}_y$  s'expriment en fonction des opérateurs escalateurs  $\underline{I}^+$  et  $\underline{I}^-$  et en utilisant les égalités

$$\begin{aligned} \langle m' | \underline{I}_z | m \rangle &= m \delta_{mm'}, \\ \langle m' | \underline{I}^{\pm} | m \rangle &= \left[ (I \pm m) (I \mp m + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{m \mp 1, m'} \end{aligned} \quad (2-57)$$

on voit que les transitions  $\Delta m = \pm 1$  sont induites par les composantes  $H_x$  et  $H_y$ , alors que la composante  $H_z$  correspond à  $\Delta m = 0$ .

Remarquons à ce stade que la condition essentielle pour obtenir le phénomène de résonance quadripolaire pure est l'existence d'un gradient permanent par rapport à des axes fixes, ce qui écarte les liquides du domaine d'investigation de la RQN. Il se peut cependant qu'une résonance très large soit observable avec certains liquides très visqueux, où toutes les rotations moléculaires ne sont pas permises (cristaux liquides par exemple). Il faut cependant remarquer que dans ces cas, les vibrations moléculaires sont importantes et risquent de moduler suffisamment le gradient de champ électrique et d'induire des transitions entre les niveaux quadripolaires. Si ce phénomène est trop fort, le temps de vie des états quadripolaires devient si court que l'élargissement de la raie rend la transition inobservable.

Lors de la résolution de l'équation (54), il faut considérer différents cas :

- le paramètre d'asymétrie est nul ou ne l'est pas,
- le spin est entier ou demi entier.

## II - 4 - 1 LE PARAMETRE D'ASYMETRIE EST NUL

Dans ce cas, la résolution de l'équation aux valeurs propres est triviale, la matrice hamiltonienne est diagonale, ceci aussi bien pour le spin entier que le spin demi-entier. Les états propres sont les vecteurs  $|m\rangle$ , lesquels sont aussi vecteurs propres de  $I_z$ . Il y a  $I + \frac{1}{2}$  niveaux d'énergie tous dégénérés en  $\pm m$  si  $I$  est demi-entier, alors que pour le spin  $I$  entier, il y a  $I + 1$  niveaux énergétiques, dont  $I$  niveaux sont dégénérés en  $\pm m$  et un ( $m=0$ ) non dégénéré.

La constante de couplage  $e^2 q Q$  s'obtient directement à partir de la fréquence de résonance. Les relations (56) et (57) montrent que la règle de sélection pour la transition est  $|\Delta m| = 1$  et que l'intensité de la transition est maximum lorsque le champ radiofréquence est dans un plan perpendiculaire à l'axe de symétrie du tenseur du gradient de champ électrique, alors qu'elle s'annule lorsqu'il lui est parallèle. Il est donc possible de déterminer l'orientation de cet axe de symétrie en étudiant sa dépendance angulaire par rapport au champ radiofréquence. Cependant, les cas où, pour une fréquence donnée, le gradient de champ électrique est unique sont rares, en général, il existe plusieurs sites cristallins dans la maille unité et l'analyse de la dépendance angulaire de l'intensité est pour le moins compliquée.

La technique utilisée dans ce travail consiste à analyser la dépendance angulaire de la position des raies RQN en présence d'un faible champ magnétique (de l'ordre de 100 gauss).



# 11 - 4 - 2 LE PARAMETRE D'ASYMETRIE N'EST PAS NUL

## a) Spin entier

Le cas le plus fréquemment rencontré est le spin  $I = 1$  (cas de l'azote par exemple). C'est le plus petit spin nucléaire présentant un moment quadripolaire.

L'hamiltonien se calcule aisément

$$\underline{H}_Q = A \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & \eta \\ 0 & -2 & 0 \\ \eta & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (56)$$

L'opération aux valeurs propres donne les valeurs  $E_i$  et vecteurs propres  $|\psi_i\rangle$  :

$$E_0 = -2A \quad |\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [ |1\rangle - |-1\rangle ]$$

$$|\psi_0\rangle = |0\rangle$$

$$E_{\pm 1} = A (1 \pm \eta) \quad |\psi_{-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [ |1\rangle + |-1\rangle ]$$

Nous voyons que la présence du paramètre d'asymétrie lève la dégénérescence, ce qui se vérifie également pour les spins entiers plus grands que  $I = 1$ .

Les valeurs d'énergie et les fonctions montrent que trois fréquences existent, dont deux suffisent pour déterminer  $\eta$  et  $e^2 qQ$  sans ambiguïté.

Il faut remarquer que le terme  $\frac{\eta}{2} (\underline{I}^{+2} + \underline{I}^{-2})$  ne couple pas les états pairs ( $|m\rangle + |-m\rangle$ )/ $\sqrt{2}$  avec les états impairs ( $|m\rangle - |-m\rangle$ )/ $\sqrt{2}$ .

De plus, les états de même parité ne sont couplés que si  $\Delta m$  est un entier pair. Il résulte de ces remarques que le déterminant séculaire, d'ordre  $2I + 1$  se factorise en équations de degré moindre, le degré le plus élevé étant  $\frac{I}{2} + 1$  si  $I$  est un entier pair et  $\frac{I}{2} + \frac{1}{2}$  si  $I$  est impair. Ainsi, pour  $I = 1, 2, 3$  il n'y a pas dans le déterminant d'équations de degré supérieur à deux et énergies et états propres peuvent se calculer exactement (AINBINDER et GRESCHISHKIN) /22/. Pour des spins entiers plus grands, le degré est supérieur à deux et la méthode la plus simple consiste à diagonaliser l'hamiltonien sur ordinateur.

#### b) Spin demi-entier

Nous savons, d'après les relations (II-54), que les seuls éléments de matrice non nuls de  $\underline{H}_Q$  sont tels que

$$\langle m' | \underline{H}_Q | m'' \rangle = 0 \quad \text{sauf si} \quad |m' - m''| = 0 \text{ ou } 2 \quad (2-58)$$

Pour les spins demi-entiers, nous avons la propriété supplémentaire :

$$\langle m' | \underline{H}_Q | m'' \rangle = -\langle -m'' | \underline{H}_Q | -m' \rangle \quad (2-59)$$

ce qui a pour effet de séparer la matrice hamiltonienne  $\underline{H}_Q$  de dimension  $2I + 1$  en deux sous-matrices équivalentes de dimension  $I + \frac{1}{2}$  chacune. Ceci est un cas particulier d'un théorème général dû à KRAMERS /23/ sur les hamiltoniens invariant à la réflexion dans le temps au sens de WIGNER /24/. En conséquence, pour un spin demi-entier  $I$ , l'espace de spin total  $R'$  de dimension  $2I + 1$  se subdivise en deux sous-espaces  $R$  et  $\hat{R}$  de dimension  $I + \frac{1}{2}$  chacun. L'espace  $R$  est sous-tendu par les vecteurs

$$R \equiv \{ |I\rangle, |I-2\rangle, |I-4\rangle, \dots, |-I+1\rangle \}$$

et chaque état  $|\psi_1\rangle$  de cet espace est représenté par une com-

binaison linéaire :

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{j=I}^{-I+1} c_j |j\rangle \quad \text{avec } |\Delta j| = 2$$

L'espace  $\hat{R}$  est sous tendu par les vecteurs :

$$\hat{R} \equiv \{ |I-1\rangle, |I-3\rangle, |I-5\rangle, \dots, |-I\rangle \}$$

et chaque état est donné par

$$|\hat{\Psi}_i\rangle = \sum_{j=-I}^{I-1} c_j |j\rangle \quad \text{avec } |\Delta j| = 2$$

L'espace  $\hat{R}$  et les fonctions  $|\hat{\Psi}_i\rangle$  sont appelés espace conjugué de Kramers de R et fonctions conjuguées de Kramers des  $|\Psi_i\rangle$ . Les deux sous-matrices ont les mêmes valeurs propres et ainsi, la présence du terme d'asymétrie  $\eta (\underline{I}_+^2 + \underline{I}_-^2)$  ne lève pas la dégénérescence d'ordre deux présentée par les couples  $\{|\Psi_i\rangle, |\hat{\Psi}_i\rangle\}$ . La résolution de l'hamiltonien est simplifiée puisqu'il suffit de résoudre un déterminant de dimension  $I + \frac{1}{2}$  pour connaître toutes les valeurs propres et les vecteurs propres correspondant.

L'écriture de l'hamiltonien spécifique à un spin demi-entier donné est grandement simplifiée lorsque l'on arrange les lignes et les colonnes de manière à ce qu'elles correspondent aux valeurs décroissantes de m. Les relations (58) et (59) montrent que seules trois diagonales sont différentes de zéro :

- la diagonale DIA 1, qui représente les éléments  $\langle m | \underline{H}_Q | m \rangle$
  - la diagonale DIA 2 (diagonale supérieure à DIA 1), qui représente les éléments  $\langle m | \underline{H}_Q | m + 2 \rangle$
  - la diagonale DIA 3 (diagonale inférieure à DIA 1), qui représente les éléments  $\langle m-2 | \underline{H}_Q | m \rangle$ . DIA 3 est la complexe conjuguée de DIA 2. Comme la matrice est réelle :
- DIA 2  $\equiv$  DIA 3.

Une diagonale de zéros sépare DIA 1 de DIA 2 et DIA 1 de DIA 3. La matrice  $\underline{H}_Q$  complète ne présente pas d'intérêt pour la RQN pure, puisque le problème est résolu complètement avec l'une des sous-matrices. Par contre, lorsque l'on est en présence d'un champ magnétique et que l'on désire connaître avec exactitude les valeurs propres et les vecteurs propres, c'est à la matrice entière de  $\underline{H}_Q$  que l'interaction Zeeman doit être ajoutée. Nous allons donc donner les éléments de DIA 1, DIA 2, DIA 3; les sous-matrices se déduisent ensuite d'une manière évidente en réarrangeant les lignes et les colonnes (opération RLC) selon R et  $\hat{R}$  séparément.

$$\text{II} - 4 - 3 \quad \underline{\text{SPIN } 3/2}, A = e^2 q Q / 12$$

C'est le seul cas de spin demi-entier qui présente une solution analytique exacte. Les diagonales non nulles valent :

$$\text{DIA } 1 \equiv A \cdot \{3, -3, -3, 3\}, \quad \text{DIA } 2 \equiv A \cdot \{\eta\sqrt{3}, \eta\sqrt{3}\} \equiv \text{DIA } 3 \quad (2-62)$$

en effectuant le RLC on obtient :

$$\underline{H}_{QR} = A \cdot \begin{pmatrix} 3 & \eta\sqrt{3} \\ \eta\sqrt{3} & 3 \end{pmatrix} \quad (2-62')$$

La résolution du déterminant  $2 \times 2$  donne les valeurs propres

$$E_{\pm 3/2} = 3 A \rho \quad \text{et} \quad E_{\pm 1/2} = -3 A \rho \quad \text{avec} \quad \rho = \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (2-63)$$

$$\text{la fréquence unique est } \nu = 6 A \rho \quad (2-64)$$

Ainsi,  $\eta$  et  $e^2 q Q$  ne peuvent pas être déterminés séparément par une expérience de RQN pure. Pour les cas où le fait de négliger le paramètre d'asymétrie  $\eta$  pour calculer la constante de couplage  $e^2 q Q$  ne se justifie pas, seule une étude Zeeman donne accès à la connaissance simultanée de ces deux grandeurs.

### Calcul des vecteurs propres

Choisissons de noter  $|E_P\rangle$  les vecteurs propres correspondant aux énergies  $E_{P/2}$ , c'est-à-dire

$$E_{1/2} \rightarrow |E_1\rangle = p_1 \cdot |3/2\rangle + p_2 \cdot |-1/2\rangle$$

$$E_{-1/2} \rightarrow |E_{-1}\rangle = |\hat{E}_1\rangle = p_1 \cdot |-3/2\rangle + p_2 \cdot |1/2\rangle$$

$$E_{3/2} \rightarrow |E_3\rangle = q_1 \cdot |3/2\rangle + q_2 \cdot |-\frac{1}{2}\rangle \quad (2-65)$$

$$E_{-3/2} \rightarrow |E_{-3}\rangle = |\hat{E}_3\rangle = q_1 \cdot |-3/2\rangle + q_2 \cdot |\frac{1}{2}\rangle$$

En utilisant le sous-déterminant, on obtient

$$(3 - E_{\frac{1}{2}}) \cdot p_1 + \eta\sqrt{3} \cdot p_2 = 0 \quad (2-66)$$

$$\text{de plus on a } p_1^2 + p_2^2 = 1 \quad (2-67)$$

ce qui donne :

$$p_1 = \frac{-\eta}{(\eta^2 + (\sqrt{3} + \sqrt{3+\eta^2})^2)^{\frac{1}{2}}} = -\left[\frac{1}{2}\left(1 - \sqrt{\frac{3}{3+\eta^2}}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-68)$$

$$p_2 = \frac{\sqrt{3} + \sqrt{3+\eta^2}}{(\eta^2 + (\sqrt{3} + \sqrt{3+\eta^2})^2)^{\frac{1}{2}}} = \left[\frac{1}{2}\left(1 + \sqrt{\frac{3}{3+\eta^2}}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-69)$$

En procédant de même pour  $q_1$  et  $q_2$ , on trouve

$$q_1 = p_2 \quad q_2 = -p_1 \quad (2-70)$$



II - 4 - 4    SPIN 5/2    avec  $A = e^2 q Q / 40$

Les diagonales caractéristiques de l'hamiltonien valent :

$$\text{DIA 1} \equiv A \cdot \{10, -2, -8, -2, 10\}$$

$$\text{DIA 2} \equiv \text{DIA 3} \equiv A \cdot \{\eta\sqrt{10}, \eta 3\sqrt{2}, \eta 3\sqrt{2}, \eta\sqrt{10}\} \quad (2-71)$$

et l'opération RLC donne :

$$\underline{H}_{QR} = A \cdot \begin{pmatrix} 10 & \eta\sqrt{10} & 0 \\ \eta\sqrt{10} & -8 & \eta 3\sqrt{2} \\ 0 & \eta 3\sqrt{2} & -2 \end{pmatrix} \quad (2-71')$$

La résolution du sous-déterminant  $3 \times 3$  se fait par diagonalisation sur ordinateur; on obtient ainsi les trois valeurs propres doublement dégénérées et les vecteurs propres correspondant avec une précision aussi grande qu'on le désire. Les trois niveaux d'énergie obtenus sont dégénérés. Utilisons la notation  $|\pm\tilde{m}\rangle$  pour la multiplicité qui se réduit à  $|\pm m\rangle$  lorsque  $\eta$  est nul. La valeur  $m$  n'est un bon nombre quantique que pour  $\eta = 0$ . Pour les valeurs de  $\eta \neq 0$ , cela n'est plus le cas et la règle  $|\Delta m| = 1$  pour la transition permise n'est plus suffisante. On peut, en plus des transitions  $|\Delta m| = 1$  :

$$\begin{aligned} v_1 &= |\tilde{\frac{1}{2}}\rangle \rightarrow |\tilde{3/2}\rangle \\ v_2 &= |\tilde{3/2}\rangle \rightarrow |\tilde{5/2}\rangle \end{aligned} \quad (2-72)$$

observer des transitions  $|\tilde{5/2}\rangle \rightarrow |\tilde{\frac{1}{2}}\rangle$  par exemple (voir plus loin dans le cadre des intensités). L'existence d'au moins deux fréquences permet donc de déterminer simultanément  $\eta$  et  $e^2 q Q$  par RQN pure.

Remarquons que les transitions interdites lors de la symétrie axiale sont ici d'autant moins faibles que le paramètre d'asymétrie  $\eta$  est fort, c'est-à-dire que le mélange des états de base  $|m\rangle$  est important.

II - 4 - 5 SPIN 7/2 avec  $A = e^2 qQ/84$

Les diagonales caractéristiques de l'hamiltonien valent :

$$\begin{aligned} \text{DIA 1} &\equiv A \cdot \{21, 3, -9, -15, -9, 3, 21\} \\ \text{DIA 2} &\equiv \text{DIA 3} \equiv A \{ \eta\sqrt{21}, \eta 3\sqrt{5}, \eta 2\sqrt{15}, \eta 2\sqrt{15}, \eta 3\sqrt{5}, \eta\sqrt{21} \} \end{aligned} \quad (2-73)$$

L'opération RLC donne :

$$H_{QR} = A \cdot \begin{pmatrix} 21 & \eta\sqrt{21} & 0 & 0 \\ \eta\sqrt{21} & -9 & \eta 2\sqrt{15} & 0 \\ 0 & \eta 2\sqrt{15} & -15 & \eta 3\sqrt{5} \\ 0 & 0 & \eta 3\sqrt{5} & 3 \end{pmatrix} \quad (2-73')$$

Les valeurs propres et vecteurs propres, solution du déterminant  $4 \times 4$  s'obtiennent, comme pour le spin 5/2 par diagonalisation sur ordinateur; ce qui a été établi pour le spin 5/2 reste valable ici.

II - 4 - 6 SPIN 9/2 avec  $A = e^2 qQ/144$

Les diagonales caractéristiques de l'hamiltonien valent :

$$\begin{aligned} \text{DIA 1} &\equiv A \cdot \{36, 12, -6, -18, -24, -24, -18, -6, 12, 36\} \\ \text{DIA 2} &\equiv \text{DIA 3} \equiv A \cdot \{6\eta, \eta\sqrt{84}, \eta\sqrt{126}, \eta\sqrt{150}, \eta\sqrt{150}, \eta\sqrt{126}, \\ &\quad \eta\sqrt{84}, 6\eta\} \end{aligned} \quad (2-74)$$

et l'opération RLC donne :

$$H_{QR} = A \cdot \begin{pmatrix} 36 & 6\eta & 0 & 0 & 0 \\ 6\eta & -6 & \eta\sqrt{126} & 0 & 0 \\ 0 & \eta\sqrt{126} & -24 & \eta\sqrt{150} & 0 \\ 0 & 0 & \eta\sqrt{150} & -18 & \eta\sqrt{84} \\ 0 & 0 & 0 & \eta\sqrt{84} & 12 \end{pmatrix} \quad (2-74')$$

La résolution numérique du sous-déterminant  $5 \times 5$  donne les 5 valeurs propres doublement dégénérées et les vecteurs propres correspondant. Les remarques concernant les fréquences, leur nombre et leur intensité, ainsi que la détermination de  $\eta$  et  $e^2 q Q$  sont les mêmes que pour les spins  $5/2$  et  $7/2$ .

REMARQUE :

Nous avons développé un programme FORTRAN "RQNPUR", lequel calcule entre autres choses les valeurs propres, vecteurs propres et fréquences de transition pour des noyaux quadripolaires de spin  $S$  demi-entiers, tels que

$$3/2 \leq S \leq 9/2 \quad \text{et} \quad 0 \leq \eta \leq 1$$

## II - 5 SYSTEMES D'AXES DES GRADIENTS DE CHAMP ELECTRIQUE (EFG) ET DU LABORATOIRE

Notons  $\Sigma_p (X_p, Y_p, Z_p)$  le système d'axe principal des gradients du champ électrique, c'est-à-dire que les valeurs principales  $V_{XX} = q_{XX}$ ,  $V_{YY} = q_{YY}$  et  $V_{ZZ} = q_{ZZ}$  de l'EFG sont parallèles à  $X_p$ ,  $Y_p$  et  $Z_p$  respectivement.

Notons  $\Sigma_L \equiv (X_L, Y_L, Z_L)$  le système d'axe du laboratoire.

Les directions de  $X_L$ ,  $Y_L$  et  $Z_L$  sont définies relativement à  $X_p$ ,  $Y_p$ ,  $Z_p$  par les angles polaires  $(\theta_x, -\phi_x)$ ,  $(\theta_y, \phi_y)$ ,  $(\theta_z, \phi_z)$ ; de plus définissons les vecteurs suivants :

$$\begin{aligned} \mu &= \text{projection de } X_L \text{ dans le plan } X_p, Y_p \\ \nu &= \text{projection de } Y_L \text{ dans le plan } X_p, Y_p \\ \omega &= \text{projection de } Z_L \text{ dans le plan } X_p, Y_p \end{aligned} \quad (2-75)$$

Ainsi, les angles polaires définis ci-dessus ont les significations suivantes :

$$\begin{aligned} \theta_x &= \hat{Z}_p X_L & -\phi_x &= \hat{X}_p \mu \\ \theta_y &= \hat{Z}_p Y_L & \phi_y &= \hat{X}_p \nu \\ \theta_z &= \hat{Z}_p Z_L & \phi_z &= \hat{X}_p \omega \end{aligned} \quad (2-76)$$

On en déduit la matrice de transformation :

|        | $nx_p$                    | $ny_p$                     | $nz_p$         |
|--------|---------------------------|----------------------------|----------------|
| $nx_L$ | $\sin\theta_x \cos\phi_x$ | $-\sin\theta_x \sin\phi_x$ | $\cos\theta_x$ |
| $ny_L$ | $\sin\theta_y \cos\phi_y$ | $\sin\theta_y \sin\phi_y$  | $\cos\theta_y$ |
| $nz_L$ | $\sin\theta_z \cos\phi_z$ | $\sin\theta_z \sin\phi_z$  | $\cos\theta_z$ |

(2-77)

où  $nx_i$  signifie vecteur unitaire le long de  $X_i$ .

Il faut remarquer que le tenseur de gradient de champ électrique est invariant à une réflexion des axes  $X_p, Y_p, Z_p$  par rapport à l'origine. C'est à dire que l'hamiltonien  $\underline{H}_Q$  a aussi cette propriété et ainsi, l'expérience RQN ne peut pas faire de distinction entre le sens positif et négatif de chacun de ces axes.

## II - 6 INTENSITE DES TRANSITIONS RQN PURES POUR UN SPIN DEMI-ENTIER QUELCONQUE

Les transitions entre les différents niveaux d'énergie sont provoquées par l'application d'un champ radiofréquence appliqué dans la direction  $X_L$ .

L'hamiltonien d'interaction entre le champ radiofréquence et le système quadripolaire est donné par la relation (56), soit ici :

$$\underline{H}_{rf} = -\gamma \hbar \cdot \underline{H}_{xL}(t) \cdot \underline{I}_{xL} \quad (2-78)$$

Ainsi, l'intensité correspondant à la transition  $|\tilde{m}\rangle \rightarrow |\tilde{m}'\rangle$  est proportionnelle à

$$|\langle \tilde{m} | \underline{I}_{xL} | \tilde{m}' \rangle|^2 \quad \text{où}$$

$$\begin{aligned} \underline{I}_{xL} &= \underline{I}_{xp} \cdot \sin\theta_x \cdot \cos\phi_x - \underline{I}_{yp} \cdot \sin\theta_x \cdot \sin\phi_x + \underline{I}_{zp} \cdot \cos\theta_x \\ &= \frac{\sin\theta_x}{2} \cdot (\underline{I}_p^+ \cdot e^{i\phi_x} + \underline{I}_p^- \cdot e^{-i\phi_x}) + \underline{I}_{zp} \cdot \cos\theta_x \end{aligned} \quad (2-79)$$

Les  $(I+\frac{1}{2})$  vecteurs propres  $|\tilde{m}\rangle$  qui sous-tendent le sous-espace R à  $I + \frac{1}{2}$  dimensions sont indicés avec l'énergie du niveau quadripolaire  $E_1$  correspondant :

$$\begin{aligned} \vdots \\ |E_p\rangle &= p_1 |I\rangle + p_2 |I-2\rangle + \dots + p_{I+\frac{1}{2}} |-I+1\rangle \\ \vdots \\ |E_q\rangle &= q_1 |I\rangle + q_2 |I-2\rangle + \dots + q_{I+\frac{1}{2}} |-I+1\rangle \\ \vdots \end{aligned} \quad (2-80)$$

et les vecteurs propres correspondant dans le sous-espace conjugué de Kramers  $\tilde{R}$  :



$$\begin{aligned}
 & \vdots \\
 & |\hat{E}_p\rangle = p_1 \cdot | - I \rangle + p_2 \cdot | - I + 2 \rangle + \dots p_{I+\frac{1}{2}} \cdot | I-1 \rangle \\
 & |\hat{E}_q\rangle = q_1 \cdot | - I \rangle + q_2 \cdot | - I + 2 \rangle + \dots q_{I+\frac{1}{2}} \cdot | I-1 \rangle \\
 & \vdots
 \end{aligned} \tag{2-81}$$

Les coefficients  $p_i$ ,  $q_i$  sont obtenus lors de la diagonalisation de la sous-matrice de  $H_Q$ .

La probabilité de transition  $W_{pq}$  entre les niveaux d'énergie  $E_p$  et  $E_q$  est donnée par :

$$W_{pq} = A_{W_{pq}} + B_{W_{pq}} + C_{W_{pq}} + D_{W_{pq}} \tag{2-82}$$

où, en utilisant la notation  $I_{xL} = I_x$

$$\begin{aligned}
 A_{W_{pq}} &= \langle E_p | I_x | E_q \rangle \cdot \langle E_q | I_x | E_p \rangle \\
 B_{W_{pq}} &= \langle \hat{E}_p | I_x | \hat{E}_q \rangle \cdot \langle \hat{E}_q | I_x | \hat{E}_p \rangle \\
 C_{W_{pq}} &= \langle E_p | I_x | \hat{E}_q \rangle \cdot \langle \hat{E}_q | I_x | E_p \rangle \\
 D_{W_{pq}} &= \langle \hat{E}_p | I_x | E_q \rangle \cdot \langle E_q | I_x | \hat{E}_p \rangle
 \end{aligned} \tag{2-83}$$

l'opérateur  $I_x$  étant combinaison linéaire de  $I_p^+$ ,  $I_p^-$  et  $I_{zp}$ ,

on a :

$$\langle E_q | I_{zp} | \hat{E}_p \rangle = \langle \hat{E}_p | I_{zp} | E_q \rangle = 0 \tag{2-84}$$

$$\langle E_q | I_{zp} | E_p \rangle = \sum_k q_k p_k \cdot (I-2k+2) = (D_{qp}/2)^{\frac{1}{2}} \tag{2-85}$$

$$\langle \hat{E}_q | I_{zp} | \hat{E}_p \rangle = - (D_{qp}/2)^{\frac{1}{2}} \tag{2-86}$$

$$\langle E_q | I_p^+ | E_p \rangle = \langle \hat{E}_q | I_p^+ | \hat{E}_p \rangle = 0 \tag{2-87}$$

$$\langle E_q | I_p^+ | \hat{E}_p \rangle = \sum_k q_k p_k (I+3/2-k) \cdot b_{(I-2k+1)} = U_{qp} \tag{2-88}$$

$$\langle E_p | \frac{I}{I_p}^+ | \hat{E}_q \rangle = U_{pq} = U_{qp} \quad (2-89)$$

$$\langle \hat{E}_q | \frac{I}{I_p}^+ | E_p \rangle = \sum_k q_{k+1} \cdot p \quad (I+3/2-k) \cdot b \quad (-I-2k+3) = V_{qp} \quad (2-90)$$

$$\langle \hat{E}_p | \frac{I}{I_p}^+ | E_q \rangle = V_{pq} = V_{qp} \quad (2-91)$$

$$\langle E_p | \frac{I}{I_p}^- | \hat{E}_q \rangle = \langle E_q | \frac{I}{I_p}^- | \hat{E}_p \rangle = V_{qp} \quad (2-92)$$

$$\langle \hat{E}_q | \frac{I}{I_p}^- | E_p \rangle = \langle \hat{E}_p | \frac{I}{I_p}^- | E_q \rangle = U_{qp} \quad (2-93)$$

Ainsi, les éléments de matrice de l'opérateur  $\frac{I}{I_x}$  s'écrivent :

$$\langle E_q | \frac{I}{I_x} | E_p \rangle = \cos \theta_x \cdot (D_{qp}/2)^{\frac{1}{2}} = M1 \quad (2-94)$$

$$\langle \hat{E}_q | \frac{I}{I_x} | \hat{E}_p \rangle = -\cos \theta_x \cdot (D_{qp}/2)^{\frac{1}{2}} = -M1 \quad (2-95)$$

$$\begin{aligned} \langle E_p | \frac{I}{I_x} | \hat{E}_q \rangle = \langle E_q | \frac{I}{I_x} | \hat{E}_p \rangle &= \frac{\sin \theta_x}{2} \cdot \left[ (U_{qp} + V_{qp}) \cdot \cos \phi_x \right. \\ &\quad \left. + i (U_{qp} - V_{qp}) \cdot \sin \phi_x \right] = M2 \end{aligned} \quad (2-96)$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{E}_p | \frac{I}{I_x} | E_q \rangle = \langle \hat{E}_q | \frac{I}{I_x} | E_p \rangle &= \frac{\sin \theta_x}{2} \cdot \left[ (U_{qp} + V_{qp}) \cdot \cos \phi_x \right. \\ &\quad \left. - i (U_{qp} - V_{qp}) \cdot \sin \phi_x \right] = M2^* \end{aligned} \quad (2-97)$$

En introduisant ces relations dans  $iW_{qp}$ , on obtient :

$$A_{W_{qp}} = B_{W_{qp}} = M1^2 \quad (2-98)$$

$$C_{W_{qp}} = D_{W_{qp}} = M2 \cdot M2^* \quad (2-99)$$

Et pour la probabilité totale : (2-100)

$$W_{qp} = 2M1^2 + M2 \cdot M2^* \quad (2-101)$$

En regroupant les termes

$$W_{qp} = D_{qp} \cdot \cos^2 \theta_x + \sin^2 \theta_x \cdot (G_{qp} + J_{qp} \cdot \cos 2\phi_x) \quad (2-102)$$

$$\text{où } G_{qp} = (U_{qp}^2 + V_{qp}^2)/2 \text{ et } J_{qp} = U_{qp} \cdot V_{qp} \quad (2-103)$$

Cette relation montre que l'intensité d'une transition entre les niveaux d'énergie  $E_p$  et  $E_q$  dépend du paramètre d'asymétrie et de l'orientation des EFG par rapport au champ radiofréquence. Si l'on définit l'orientation de  $\Sigma_L$  par rapport à  $\Sigma_p$  à l'aide des trois angles d'EULER  $\alpha, \beta, \gamma$ , on peut écrire

$$W_{qp} = W_{qp}(\eta, \alpha, \beta, \gamma) \quad (2-104)$$

Pour un monocristal, l'étude expérimentale de la dépendance angulaire de  $W_{qp}$  permettrait, en ajustant (avec une minimisation par moindre carré) les intensités expérimentales à la fonction  $W_{qp}(\eta, \alpha, \beta, \gamma)$ , de déterminer  $\eta, \alpha, \beta, \gamma$  et  $e^2 qQ$ .

Cependant, cette technique présente un certain nombre d'inconvénients dont les trois plus importants sont :

1) Si, pour la fréquence étudiée, le nombre  $N$  d'EFG d'orientation différente par maille cristalline est supérieur à l'unité, ce qui est généralement le cas, la fonction devient :

$$W_{qp} = \sum_{k=1}^N W_{qp k}(\eta_k, \alpha_k, \beta_k, \gamma_k) \quad (2-105)$$

c'est-à-dire que le nombre de paramètre à ajuster est de  $4 \cdot N$  auquel il faut ajouter le paramètre  $N$ ; ce qui rend douteuse l'estimation de chacun de ces paramètres.

2) Pour une fréquence donnée, il n'y a qu'une relation entre les paramètres à déterminer : la fonction  $W_{qp}$ . Ce qui ne permet pas, comme c'est le cas de la RQN avec perturbation Zeeman, de développer une bonne technique analytique pour donner une appréciation des valeurs initiales des paramètres, afin de démarrer le calcul de minimisation. Il en résulte un tâtonnement assez fastidieux.

3) Il est techniquement très difficile d'obtenir un champ radiofréquence suffisamment homogène pour éviter que la fonction expérimentale soit trop convoluée.

Mis à part ces inconvénients, cette technique présenterait certains avantages; en particulier, on fait l'économie d'un système tel que bobine de Helmholtz ou aimant permanent et lorsque l'on utilise un appareil à impulsions du champ RF, on peut travailler très près de la fréquence de résonance, c'est-à-dire que l'intensité est plus forte qu'en étude Zeeman.

Conclusion : en dépit de ses quelques points positifs, cette technique ne peut pas rivaliser avec la méthode de perturbation Zeeman et ne sera donc pas utilisée dans ce travail.

#### Echantillon polycristallin

Pour un échantillon polycristallin, l'intensité d'une transition entre les niveaux d'énergie  $E_p$  et  $E_q$  est calculée en prenant la moyenne sur toutes les orientations spatiales du champ radiofréquence  $\vec{H}_{xL}$  par rapport à  $\Sigma_p$  :

$$P_{qp} = \int_{\theta_x=0}^{2\pi} \int_{\phi_x=0}^{2\pi} W_{qp} d\theta_x d\phi_x = \frac{D_{qp} + 2G_{qp}}{3} \quad (2-106)$$

(pour une transition de pulsation  $\omega_{qp} = 2\pi\nu_{qp}$ )

Le programme "RQNPUR" donne les valeurs de  $D, G, J, P$  pour les spins demi-entiers en fonction du paramètre d'asymétrie. Le résultat des calculs montre que les transitions  $\omega_{qp}$  de fortes intensités sont celles qui s'effectuent entre les niveaux adjacents, c'est-à-dire que  $|q - p| = 1$ . Il y a cependant d'autres transitions dont l'intensité n'est pas tout à fait négligeable, c'est le cas de  $\omega_{31}$  pour  $I = 5/2, 7/2, 9/2$  et  $\omega_{42}$  pour  $I = 7/2$  et  $9/2$ . Ces intensités  $|q-p| > 1$  sont évidemment nulles pour  $ETA = 0$  et augmentent avec  $ETA$ . Pour  $ETA = 1$ , ces intensités ont approximativement les valeurs suivantes :

$$I = 5/2, 7/2 \quad P_{31} \approx 0.07 \cdot P_{12}$$

$$I = 9/2 \quad P_{31} \approx 0.03 \cdot P_{12}, P_{42} \approx 0.15 \cdot P_{12}$$

$$I = 7/2 \quad P_{42} \approx 0.07 \cdot P_{12}$$

#### Détermination de $\eta$ et $e^2qQ$ en RQN pure

Nous avons vu que, pour le spin  $3/2$ , la détermination précise de  $\eta$  et  $e^2qQ$  n'est rendue possible qu'en ajoutant une interaction supplémentaire particulière à l'interaction quadripolaire pure, par exemple un champ magnétique.

Ceci n'est plus vrai pour les spins demi-entiers  $> 3/2$  puisqu'ils présentent au moins deux fréquences de transitions différentes (deux inconnues :  $ETA$  et  $e^2qQ$ , donc deux conditions). Pour un spin donné, on détermine  $ETA$  en établissant une table de rapports  $(\omega_{ij}/\omega_{kL})$  en fonction de  $ETA$ , où  $i, j$  d'une part et  $k, L$  d'autre part, sont les indices de deux niveaux quadripolaires purs adjacents. La comparaison du rapport  $(\omega_{ij}/\omega_{kL})$  expérimental avec le rapport calculé correspondant donne  $ETA$ . On en déduit ensuite la constante de couplage quadripolaire  $e^2qQ$ .

## REFERENCES

- /1/ DAS T.P., HAHN E.L.  
Nuclear quadruple Resonance spectroscopy,  
Academic Press inc., New-York (1958)
- /2/ SAHA A.C., DAS T.P., Theory and application of nuclear  
induction. Saha institut of nuclear physics, Calcutta,  
India (1957)
- /3/ Cohen TANNOUDJI C., Bernard DIU, Franck LALOE  
Mécanique quantique Tome I et II, HERMAN (1973)
- /4/ ABRAGAM A. Les principes du magnétisme nucléaire  
Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires (1961)
- /5/ COHEN M.H., Reif F. Quadripole effects in nuclear Magnetic  
Resonance studies of solids, Solid State Physics 5 321 (1957)
- /6/ CASIMIR H.B.G. , On the interaction between atomic nuclei  
and electrons, Freeman and company (1963) (1st edit. 1936)
- /7/ LUCKEN E.A.C., Nuclear quadrupole coupling constant,  
Academic press, (1969)
- /8/ FREEMAN Arthur J, RICHARD B. Frankel, Hyperfine interactions,  
Academic press., (1967)
- /9/ DEAN, Thèse, The chlorine nuclear quadrupole resonance and  
its Zeeman effect, (1952)
- /10/ COHEN M.H., Thèse, Nuclear electric quadrupole interactions  
in crystals, (1952)
- /11/ BERSOHN R., Thèse, Hyperfine structure in molecules and a  
note on magnetic properties of potassium ferrocyanide (1949)
- /12/ MESSIAH Albert, Mécanique quantique Tome I et II  
Dunod (1964)
- /13/ SLICHTER P.C. Principles of magnetic resonance,  
Harper Row (1965)
- /14/ RAMSEY N.F. Nuclear moments, Wiley (1953)
- /15/ RAMSEY N.F. Molecular Beams, Oxford Clarendon Press, (1956)

- /16/ SCHULER H, SCHMIDT T  
Z. Physik 94, 457 (1935)
- /17/ CASIMIR H.B.G  
On the interaction between atomic nuclei and electrons  
FREEMAN (1963) (première édition)
- /18/ DEHMELT H.G, KRUGGER H.  
Naturwissenschaften 37, 111 (1950)
- /19/ SEMIN G.K., BABUSHKINA T.A, YAKOBSON G.G  
Nuclear quadrupole resonance in chemistry, John Wiley,  
New-York (1975). (traduit de la version Russe (1972)).
- /20/ WEISS A., GUIBE L., ZEIL W., LUCKEN E.A.C  
NQR Topics in Current chemistry, Springer Verlag (1972)
- /21/ Advances in NQR vol.1 (1972)  
vol.2 (1975)
- /22/ AINBINDER N.E., GRECHISHKIN  
Soviet Radio physics 8 (2) 300-3 (1965)
- /23/ KRAMERS H.A.,  
Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc. 33, 959 (1930)
- /24/ WIGNER E.P.  
Group Theory, Academic Press, New-York (1959)



### III - INTERACTION QUADRIPOLAIRE EN PRESENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE

Nous avons vu au chapitre II les informations auxquelles la RQN pure donne accès. Ces informations sont incomplètes, elles ne concernent ni le paramètre d'asymétrie  $\eta$  pour le spin  $3/2$ , ni les orientations de  $\Sigma_p$  pour un spin quelconque, à moins de faire une étude de variation d'intensité en l'absence d'un champ magnétique permanent, et ceci, dans la mesure où le cas étudié se prête bien à cette expérience (voir les restrictions du paragraphe II-6). Nous allons voir que l'adjonction d'un champ magnétique permet non seulement de déterminer  $\eta$  et les orientations de  $\Sigma_p$  relativement à  $\Sigma_L$ , et par là même de mieux connaître la constante quadripolaire  $e^2qQ$ , mais également de révéler des structures fines d'origine dipolaire, spin-spin ou isotopique et d'étudier leur anisotropie spatiale.

La théorie de l'effet Zeeman en RQN a d'abord été traitée par BERSOHN /4/ en utilisant une procédure de perturbation, laquelle est convergente pour  $\eta < 0.25$ , DEAN /5/ a ensuite traité rigoureusement la théorie de l'effet Zeeman et discuté le cas du spin  $3/2$  en détail. COHEN /3/ a donné des valeurs numériques pour l'effet Zeeman de spin  $5/2$ ,  $7/2$  et  $9/2$ , INOUE /6/ a ensuite donné des valeurs numériques d'une manière plus détaillée pour le spin  $5/2$  et particulière pour le spin  $9/2$  /7/. SENGUPTA /8/ a ensuite exploité la procédure de perturbation au premier ordre et en a tiré une fonction dite "SPLITTING FUNCTION" permettant d'effectuer l'expérience RQN Zeeman d'une manière plus simple et sans limitations du point de vue expérimental et théorique, alors que la technique dite du "cone of zero splitting" basée sur un cas particulier de la théorie de DEAN ou la méthode de REHN /9,10/ sont moins générales.

Cette partie se propose de présenter la théorie  
vue sous deux angles :

- 1) la résolution exacte,
- 2) la procédure de perturbation au premier ordre,

et de montrer comment les deux manières ont été mises en  
application (programmes FORTRAN) pour analyser l'évolution  
des raies RQN Zeeman expérimentales avec un maximum de  
précision.

### III - 1 LEVÉE DE LA DEGENERESCENCE DES NIVEAUX QUADRIPOLAIRES ET EFFET ZEEMAN

Nous avons vu (Théorème de Kramers) que l'hamiltonien quadripolaire  $\underline{H}_Q$  d'un noyau de spin I demi-entier présente  $I + \frac{1}{2}$  niveaux d'énergies doublement dégénérés. Cela est dû au fait que  $\underline{H}_Q$  est une combinaison linéaire des opérateurs  $\underline{I}_z^2$ ,  $\underline{I}_+^2$ ,  $\underline{I}_-^2$  et que les seuls éléments de matrice non nuls sont ceux qui répondent à la règle  $|\Delta m| = 0, 2$ ; or, pour lever tout ou partie de la dégénérescence, il faut que les éléments de matrices entre des bras  $|E_i\rangle$  de R et des kets  $|\hat{E}_j\rangle$  de l'espace conjugué de Kramers  $\hat{R}$  soient différents de zéro. En d'autres termes, il faut que  $|\Delta m| = 1, 3, 5, 7 \dots$  (un chiffre impair).

Cela est obtenu par les puissances impaires des opérateurs escalateurs  $\underline{I}^+$  et/ou  $\underline{I}^-$ . Ainsi, toute contribution à l'énergie  $\underline{H}_Q$  mettant en jeu les opérateurs  $\underline{I}_+^N$  et/ou  $\underline{I}_-^N$  (N impair) participe à la levée de dégénérescence. Remarquons que seul  $N = 1$  "connecte" chaque  $\langle \text{bra} |$  de R à un  $| \text{két} \rangle$  de  $\hat{R}$  et réciproquement. L'hamiltonien qui exprime l'énergie d'interaction entre un champ magnétique  $\vec{H}_O$  et le moment magnétique dipolaire nucléaire répond à cette exigence :

$$\underline{H}_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_O = -\gamma \hbar \underline{I} \cdot \vec{H}_O \quad (3-1)$$

Si  $\theta_z$  et  $\phi_z$  sont les angles polaires qui définissent l'orientation de  $\vec{H}_O$  par rapport à  $\Sigma_p$  alors

$$\begin{aligned} \underline{H}_Z &= -\omega_z \left[ \underline{I}_{xp} \sin\theta_z \cos\phi_z + \underline{I}_{yp} \sin\theta_z \sin\phi_z + \underline{I}_{zp} \cos\theta_z \right] \\ &= -\omega_z \left[ \frac{\sin\theta_z}{2} \{ \underline{I}_p^+ e^{-i\phi_z} + \underline{I}_p^- e^{-i\phi_z} \} + \underline{I}_{zp} \cos\theta_z \right] \end{aligned} \quad (3-2)$$

où  $\omega_z = \epsilon |\gamma \hbar| H_O$ ,  $\epsilon$  est le signe du rapport gyromagnétique nucléaire  $\gamma$  et  $H_O = |\vec{H}_O|$

La matrice représentant l'hamiltonien  $\underline{H}_Z$  est une matrice tridagonale : seules les trois diagonales centrales sont différentes de zéro

$$\underline{H}_Z \quad \left( \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \quad 0 \\ 0 \quad \diagup \quad \diagdown \end{array} \right) \quad (3-3)$$

choisissons de noter DIAB la diagonale inférieure, DIAC la diagonale centrale et DIAH la diagonale supérieure. Donnons pour chaque spin, les éléments de matrices constituant ces 3 diagonales, les valeurs sont données en unités de  $-\omega_Z$  à partir de

l'élément (2,1) pour DIAB

(1,1) pour DIAC

(1,2) pour DIAH

### III - 2 EFFET ZEEMAN POUR DIFFERENTS SPIN DEMI-ENTIER

#### Spin 3/2

$$\text{DIAB} = F \cdot \{\sqrt{3}, 2, \sqrt{3}\} \quad F = \frac{1}{2} \cdot \sin\theta_z \cdot \exp(+i\phi_z)$$

$$\text{DIAC} = B \cdot \{3, 1, -1, -3\} \quad B = \frac{1}{2} \cdot \cos\theta_z \quad (3-4)$$

$$\text{DIAH} = C \cdot \{\sqrt{3}, 2, \sqrt{3}\} \quad C = \frac{1}{2} \cdot \sin\theta_z \cdot \exp(-i\phi_z)$$

#### Spin 5/2

$$\text{DIAB} = F \cdot \{\sqrt{5}, 2\sqrt{2}, 3, 2\sqrt{2}, \sqrt{5}\}$$

$$\text{DIAC} = B \cdot \{5, 3, 1, -1, -3, -5\} \quad (3-5)$$

$$\text{DIAH} = C \cdot \{\sqrt{5}, 2\sqrt{2}, 3, 2\sqrt{2}, \sqrt{5}\}$$

#### Spin 7/2

$$\text{DIAB} = F \cdot \{\sqrt{7}, 2\sqrt{3}, \sqrt{15}, 4, \sqrt{15}, 2\sqrt{3}, \sqrt{7}\}$$

$$\text{DIAC} = B \cdot \{7, 5, 3, 1, -1, -3, -5, -7\} \quad (3-6)$$

$$\text{DIAH} = C \cdot \{\sqrt{7}, 2\sqrt{3}, \sqrt{15}, 4, \sqrt{15}, 2\sqrt{3}, \sqrt{7}\}$$

#### Spin 9/2

$$\text{DIAB} = F \cdot \{3, 4, \sqrt{21}, 5, \sqrt{21}, 4, 3\}$$

$$\text{DIAC} = B \cdot \{9, 7, 5, 3, 1, -1, -3, -5, -7, -9\} \quad (3-7)$$

$$\text{DIAH} = C \cdot \{3, 4, \sqrt{21}, 5, \sqrt{21}, 4, 3\}$$

### III - 3 Effet Zeeman et régime NQR, NSR et RMN

En présence d'un champ magnétique l'hamiltonien s'écrit :

$$\underline{H}_{QZ} = \underline{H}_Q + \underline{H}_Z \quad (3-8)$$

Choisissons d'extraire de la relation les constantes quadripolaires A et Zeeman  $\omega_Z$ , ainsi :

$$\underline{H}_Q \rightarrow A \underline{H}_Q \quad (3-9)$$

$$\underline{H}_Z \rightarrow \omega_Z \underline{H}_Z$$

La distribution des niveaux d'énergie du système (et par là même le spectre) varie très fortement en fonction du paramètre sans dimensions  $R = \omega_Z/A$ .

On peut, parmi toutes les valeurs possibles de R, définir grossièrement trois zones de variations qui sont généralement étudiées et pour lesquelles les situations sont fondamentalement différentes :

#### 1) $R \ll 1$ Régime quadripolaire avec perturbation Zeeman

C'est le cas où l'interaction Zeeman est faible devant l'interaction quadripolaire. L'évolution des niveaux peut se calculer par la méthode des perturbations.

#### 2) $R \approx 1$ Régime de Résonance de spin nucléaire (NSR)

L'interaction Zeeman et l'interaction quadripolaire sont du

même ordre de grandeur. La résolution doit se faire par diagonalisation de l'hamiltonien sur un ordinateur.

### 3) R >> 1 Régime RMN avec perturbation quadripolaire

L'interaction quadripolaire est faible devant l'interaction Zeeman. Là aussi, l'analyse du système peut être faite par la méthode des perturbations.

Dans tous les cas, quelle que soit la valeur de R, pour un spin I donné, l'hamiltonien quadripolaire Zeeman se présente sous la forme d'une matrice carrée de dimension  $(2I+1) \times (2I+1)$ , dont seulement les cinq diagonales centrales sont non nulles. Numérotons ces diagonales de 1 à 5 en partant de celle du bas et appelons-les D1, D2, D3, D4 et D5 respectivement. Les éléments de ces diagonales valent évidemment :

D1 = DIA 1, ce sont les éléments  $(i+2, i)$

D2 = DIA B, ce sont les éléments  $(i+1, i)$

D3 = DIA 1 + DIA C, ce sont les éléments  $(i, i)$

D4 = DIA H, ce sont les éléments  $(i, i+1)$

D5 = DIA 2, ce sont les éléments  $(i, i+2)$

Les diagonales DIA 1, DIA 2 et DIA 3 sont données au paragraphe II-4.

L'écriture de l'hamiltonien quadripolaire Zeeman s'écrit ainsi d'une manière très simple pour un spin quelconque.

Les valeurs propres et vecteurs propres correspondant à cet hamiltonien s'obtiennent avec une précision aussi grande que désirée, par diagonalisation numérique sur ordinateur (par exemple, EISPACK) quelle que soit la valeur de R.



Cependant, le traitement par perturbation n'est pas dépourvu d'intérêt, en particulier il permet d'obtenir la "splitting function" et est en fait très précise pour les faibles valeurs de  $R$ .

III - 4 ANALYSE DU REGIME QUADRIPOLAIRE  
AVEC PERTURBATION ZEEMAN :  $R \ll 1$

III - 4 - 1 SYSTEME A DEUX NIVEAUX

D'une manière générale, lorsqu'un système physique possède deux états dont les énergies sont voisines (ou égales) et très différentes de celles de tous les autres états du système et que l'on cherche à évaluer l'effet d'une perturbation extérieure (ou d'interactions internes négligées jusque-là) sur ces deux états, on peut, avec une très bonne approximation, calculer cet effet en ignorant tous les autres niveaux. C'est ce que nous allons faire ici.

Considérons les états  $|E_p\rangle$  et  $|\hat{E}_p\rangle$  par exemple et analysons l'action d'une perturbation Zeeman sur ces deux niveaux. Dans la base  $\{|E_p\rangle, |\hat{E}_p\rangle\}$  des états propres de  $\underline{H}_Q$ , le système  $\underline{H}_Q + \underline{H}_Z$  est représenté par une matrice hermitienne :

|                      |               |                     |        |
|----------------------|---------------|---------------------|--------|
|                      | $ E_p\rangle$ | $ \hat{E}_p\rangle$ |        |
| $\langle E_p $       | $G_{11}$      | $G_{12}$            | (3-10) |
| $\langle \hat{E}_p $ | $G_{21}$      | $G_{22}$            |        |

$G_{11}$  et  $G_{22}$  sont réels, de plus  $G_{21} = G_{12}^*$

L'évaluation des  $G_{ij}$  donne :

$$G_{11} = E_p - \omega_z \cdot \cos\theta_z (D_{pp}/2)^{\frac{1}{2}} \quad (3-11)$$

$$G_{22} = E_p + \omega_z \cdot \cos\theta_z (D_{pp}/2)^{\frac{1}{2}} \quad (3-12)$$

$$G_{12} = - \frac{\omega_z \sin \theta_z}{2} \cdot \left[ e^{-i\phi_z} \cdot U_{pp} + e^{i\phi_z} \cdot V_{pp} \right] \quad (3-13)$$

$$G_{21} = - \frac{\omega_z \sin \theta_z}{2} \cdot \left[ e^{-i\phi_z} \cdot V_{pp} + e^{i\phi_z} \cdot U_{pp} \right] \quad (3-14)$$

$$\text{où } (D_{pp}/2)^{\frac{1}{2}} = \sum_k p_k^2 \cdot (I+2-2k) \quad (3-15)$$

$$U_{pp} = \sum_k p_k \cdot p_{(I-k+3/2)} \cdot b_{(I-2k+1)} \quad (3-16)$$

$$V_{pp} = \sum_k p_{(I-k+3/2)} \cdot p_{(k+1)} \cdot b_{(I-2k)} \quad (3-17)$$

et en résolvant le déterminant, on obtient l'équation séculaire :

$$E^2 - 2E_p E + E_p^2 - \omega_z^2 \left[ A_p \cdot \cos^2 \theta_z + \sin^2 \theta_z \cdot (B_p + C_p \cdot \cos^2 \phi_z) \right] = 0 \quad (3-18)$$

$$\text{qui est de la forme } ax^2 + bx + c = 0 \quad (3-19)$$

$$A_p = \frac{D_{pp}}{2}, \quad B_p = \frac{U_{pp}^2 + V_{pp}^2}{4}, \quad C_p = \frac{U_{pp} \cdot V_{pp}}{2} \quad (3-20)$$

La solution de l'équation du deuxième degré donne :

$$E = E_p^{(\pm)} = E_p \pm \Delta_p \quad (3-21)$$

$$\text{où } \Delta_p = \omega_z \left[ A_p \cos^2 \theta_z + \sin^2 \theta_z \cdot (B_p + C_p \cdot \cos^2 \phi_z) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-22)$$

En procédant de la même manière pour le niveau  $E_q$ , on obtient :

$$E_q^{(\pm)} = E_q \pm \Delta_q \quad (3-23)$$

$$\text{où } \Delta_q = \omega_z \left[ A_q \cdot \cos^2 \theta_z + \sin^2 \theta_z \cdot (B_q + C_q \cdot \cos^2 \phi_z) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-24)$$

Ainsi, si les deux niveaux  $E_p$  et  $E_q$  sont adjacents, la transition unique  $\omega_{qp}$ , en l'absence de champ magnétique, se décompose en quatre transitions distinctes distribuées autour de  $\omega_{qp}$  :

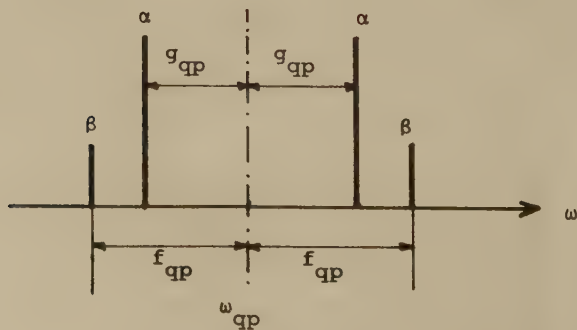
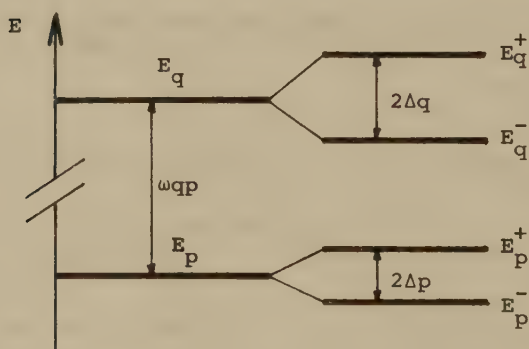
$$\omega_{qp}^{\beta} = \omega_{qp} - f_{qp} \quad \omega_{qp}^{\beta'} = \omega_{qp} + f_{qp} \quad (3-25)$$

$$\omega_{qp}^{\alpha} = \omega_{qp} - g_{qp} \quad \omega_{qp}^{\alpha'} = \omega_{qp} + g_{qp}$$

où  $f_{qp} = \Delta q + \Delta p$   $g_{qp} = |\Delta q - \Delta p|$   $\omega_{qp} = E_q - E_p$  (3-26)

et de deux transitions basses fréquences

$$\omega_q = 2\Delta q \quad \text{et} \quad \omega_p = 2\Delta p \quad (3-27)$$



### III - 4 - 2 CALCUL DES $D_{ii}$ , $U_{ii}$ , $V_{ii}$ , $A_i$ , $B_i$ , $C_i$

POUR UN SPIN  $I = 3/2$

A partir de (3-15), on a :

$$\left[ \frac{D_{11}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} = p_1^2 \cdot I + p_2^2 \cdot (I-2) \quad (3-28)$$

en utilisant (2-68) et (2-69), on obtient, en posant

$$T = \sqrt{3/(3+\eta^2)}$$

$$\left[ \frac{D_{11}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \cdot [1-2T] \rightarrow A_1 = \frac{D_{11}}{2} = \frac{1}{4} \cdot (1-2T)^2 \quad (3-29) \quad (3-30)$$

de même :

$$\left[ \frac{D_{22}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \cdot [1+2T] \rightarrow A_2 = \frac{D_{22}}{2} = \frac{1}{4} \cdot (1+2T)^2 \quad (3-31) \quad (3-32)$$

A partir de (3-16) :

$$U_{11} = p_1 \cdot p_2 \cdot b_{-3/2} + p_1 \cdot p_2 \cdot b_{\frac{1}{2}}$$

en utilisant (2-54 à 2-56), (2-68) et (2-69), on obtient

$$U_{11} = -\eta T$$

$$\text{de même } U_{22} = +\eta T \quad (3-33)$$

A partir de (3-17)

$$V_{11} = p_2^2 \cdot b_{-\frac{1}{2}}, \text{ en utilisant (2-54 à 2-56), (2-68) et (2-69), on obtient}$$

$$V_{11} = 1+T \quad (3-34)$$

$$\text{de même} \quad v_{22} = 1 - T \quad (3-35)$$

$$B_1 = (u_{11}^2 + v_{11}^2)/2 = \left[ \eta^2 T^2 + (1+T)^2 \right]/4 \quad (3-36)$$

$$B_2 = (u_{22}^2 + v_{22}^2)/2 = \left[ \eta^2 T^2 + (1-T)^2 \right]/4 \quad (3-37)$$

$$C_1 = u_{11} \cdot v_{11}/2 = -\eta T(1+T)/2 \quad (3-38)$$

$$C_2 = u_{22} \cdot v_{22}/2 = +\eta T(1-T)/2 \quad (3-39)$$

REMARQUE : Cas particulier du paramètre d'asymétrie  $\text{ETA} = 0$

Lorsque  $\text{ETA}$  est nul, les états propres de l'hamiltonien quadripolaire pur  $\underline{H}_Q$  sont les vecteurs de base  $|Im\rangle$ , vecteurs propres de  $\underline{I}_Z$ . Le calcul des transitions dans le cadre du système à deux niveaux pour une perturbation Zeeman, donne un déterminant  $2 \times 2$  diagonal pour  $|m| > 3/2$ , c'est-à-dire que les états restent des états  $|m\rangle$  purs. Seul le cas  $|m| = \frac{1}{2}$  devient un mélange  $|\frac{1}{2}\rangle = C_1 |\frac{1}{2}\rangle + C_2 |-\frac{1}{2}\rangle$ .

En conséquence, par l'application d'une perturbation Zeeman, la transition  $\omega_{12}$  donne bien quatre transitions distribuées autour de  $\omega_{12}$ , comme c'est le cas pour  $\eta \neq 0$ , mais seulement une transition basse fréquence; par contre, les transitions  $\omega_{kL}$  avec  $|k| > \frac{1}{2}$  et  $L = k + 1$  ne donnent chacune que deux transitions distribuées autour de  $\omega_{kL}$  et aucune transition basse fréquence. En fait, la résolution exacte de l'hamiltonien  $\underline{H}_Q + \underline{H}_Z$  montre qu'en réalité il existe un faible mélange consécutif à l'effet Zeeman entre les états, en tous cas entre les états  $|m\rangle$  et  $|m - 1\rangle$  et théoriquement des transitions supplémentaires sont permises, mais leur intensité est évidemment très faible.



III - 5 DETERMINATION DE L'ORIENTATION DE GRADIENT  
DE CHAMP ELECTRIQUE ET DU PARAMETRE D'ASYMETRIE  
PAR L'ETUDE RQN AVEC PERTURBATION ZEEMAN

Méthode dite du "cone of zero splitting" et méthode de REHN

La méthode du "cone of zero splitting", appelée aussi "méthode géométrique" est bâtie sur le fait qu'il existe un jeu de couples d'angles  $(\theta_z, \phi_z)$  pour lesquels le spectre présente un triplet et non pas un quadruplet. Cette situation est réalisée lorsque la séparation  $G_{qp}$  entre les raies  $\alpha$  et  $\alpha'$  s'annule, c'est-à-dire lorsque

$$\Delta q = \Delta p \quad (3-40)$$

$$A_q \cos^2 \theta_z + \sin^2 \theta_z \cdot (B_q + C_q \cdot \cos 2\phi_z) = A_p \cdot \cos^2 \theta_z + \sin^2 \theta_z \cdot (B_p + C_p \cdot \cos 2\phi_z)$$

Nous choisissons d'appeler  $(\beta, \gamma)$  le couple  $(\theta_z, \phi_z)$  lorsque la situation du triplet est réalisée.

Un peu d'algèbre conduit (3-41) à :

$$\cos 2\beta = \frac{d_{qp} + h_{qp} \cdot \cos 2\gamma}{e_{qp} + h_{qp} \cdot \cos 2\gamma} \quad (3-42)$$

où

$$d_{qp} = A_q - A_p + B_q - B_p, \quad C_{qp} = -(A_q - A_p) + B_q - B_p, \quad h_{qp} = C_q - C_p \quad (3-43)$$

Le lieu des points décrits par les couples  $(\beta, \gamma)$  décrit un cône dans une sphère centrée à l'origine du système d'axe. La séparation des raies  $\beta$  et  $\beta'$  vaut

$$2 f_{qp} = 2 \cdot (\Delta q + \Delta p)$$

$$\begin{aligned} &= 4\omega_z \left[ A_q \cdot \cos^2 \beta + \sin^2 \beta \cdot (B_q + C_q \cdot \cos 2\gamma) \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= 4\omega_z \left[ A_p \cdot \cos^2 \beta + \sin^2 \beta \cdot (B_p + C_p \cdot \cos 2\gamma) \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (3-44)$$

Une forme plus simple peut être donnée à la relation (3-42)

$$\sin^2 \beta = \frac{A_p - A_q}{A_p - A_q + B_q - B_p + (C_q - C_p) \cdot \cos 2\gamma} \quad (3-45)$$

Pour un spin 3/2, l'utilisation des relations (3-28 à 3-29) donne :

$$\sin^2 \beta = \frac{2}{3 - \eta \cdot \cos 2\gamma} \quad (3-46)$$

L'analyse de cette fonction montre que  $\beta$  est maximum pour  $\gamma = 0$ , c'est-à-dire lorsque le champ Zeeman est dans le plan  $X_p Z_p$  et que  $\beta$  est minimum lorsque  $\gamma = 90^\circ$ , c'est-à-dire lorsque le champ Zeeman est dans le plan  $Y_p Z_p$ . Sachant que  $Z_p$  se trouve au centre du cône, la détermination de l'orientation des axes  $X_p, Y_p, Z_p$  par rapport à  $\Sigma_L$  se fait facilement.

La détermination du paramètre d'asymétrie ETA se fait comme suit : pour les valeurs particulières de  $\gamma = 0$  et  $\gamma = 90^\circ$ , la relation (3-46) donne :

$$\gamma = 0 \rightarrow \sin^2 \beta_{\max} = 2/(3-\eta) \quad (3-47)$$

$$\gamma = 90 \rightarrow \sin^2 \beta_{\min} = 2/(3+\eta) \quad (3-48)$$

on en déduit

$$\eta = 3 \cdot \left[ \frac{\sin^2 \beta_{\max} - \sin^2 \beta_{\min}}{\sin^2 \beta_{\max} + \sin^2 \beta_{\min}} \right] \quad (3-49)$$

Ainsi, à partir du "cone of zero splitting", les orientations des axes principaux des EFG et la valeur du paramètre d'asymétrie peuvent être déterminées. Cette méthode est la plus couramment utilisée en spectroscopie de RQN pour déterminer les paramètres de l'EFGT.

Si, pour la transition  $\omega_{21}$  des spins  $I = 3/2, 5/2, 7/2$  et  $9/2$ , on représente graphiquement les valeurs calculées (relation (3-46)) de  $\beta$  en fonction de  $\gamma$  pour différentes valeurs de  $\eta$ , on s'aperçoit que le cône n'existe pas dans chaque cas. Par exemple

$$I = 5/2 \quad \text{et} \quad \eta > 0.5$$

$$I = 7/2 \quad \text{et} \quad \eta > 0.3$$

$$I = 9/2 \quad \text{et} \quad \eta > 0.2$$

Ainsi, cette méthode "géométrique" n'est pas générale et ne peut pas toujours être utilisée.

D'autre part, cette méthode exige l'intervention de l'expérimentateur pour la détermination de chaque nouveau couple de valeurs  $(\beta, \gamma)$ , ainsi elle ne se prête absolument pas à une technique d'automation.

Une autre méthode d'étude de monocristaux due à REHN /9, 10/ permet d'obtenir  $\eta$  avec une plus grande précision que la méthode géométrique, mais l'information qu'elle donne de l'orientation de  $\Sigma_p$  par rapport à  $\Sigma_L$  est tout à fait insuffisante. Cette méthode est décrite plus loin.

III - 6    CHOIX D'UNE METHODE GENERALE VALABLE POUR UN  
SPIN DEMI-ENTIER QUELCONQUE ET SE PRETANT BIEN  
A L'AUTOMATION

Dans le cadre de la RQN avec perturbation Zeeman ( $R < 1$ ), la détermination des paramètres de l'EFG peut se faire par l'une des trois méthodes qui viennent d'être présentées :

- Méthode de la variation de l'intensité de transition en absence de champ magnétique,
- Méthode géométrique,
- Méthode de REHN.

Cependant, chacune de ces méthodes a des limitations plus ou moins sévères. Le but de ce travail est d'utiliser une méthode qui ne présente aucun des désavantages cités jusqu'à présent et qui se prête bien à l'automatisation des mesures. La technique d'analyse du spectre RQN Zeeman mise au point par SENGUPTA /2,8/ répond dans son principe à ces exigences. Elle est, dans ce travail, développée et appliquée d'une manière un peu différente et ceci, dans deux buts essentiels :

- 1) amélioration de la précision des résultats,
- 2) automatisation de l'expérience et du traitement de l'information expérimentale.

Cette technique consiste à suivre l'évolution des raies RQN Zeeman  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta'$  en fonction de deux rotations successives de  $\Sigma_p$  par rapport à  $\Sigma_L$ ; ces deux rotations sont perpendiculaires au champ magnétique et perpendiculaires entre elles. Afin d'exprimer correctement ces deux rotations, il est nécessaire de définir de nouvelles relations exprimant la position de  $\Sigma_p$  par rapport à  $\Sigma_L$ .

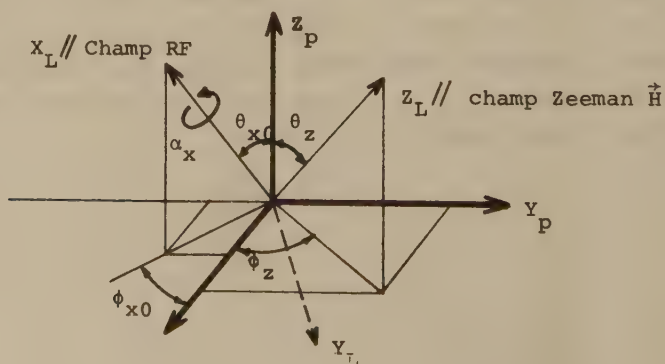
### III - 6 - 1 ROTATION AUTOUR D'UN AXE FIXE DE $\Sigma_p$ PAR RAPPORT A $\Sigma_L$

#### a) Rotation autour de $X_L$

Du point de vue expérimental, l'axe de rotation est  $X_L$  et le champ Zeeman  $\vec{H}$  est selon  $Z_L$ . Le champ radiofréquence est généralement selon  $X_L$ , ce qui a pour conséquence que, au cours de la rotation, le champ radiofréquence est invariant par rapport à  $\Sigma_p$  et qu'ainsi, l'évolution de l'intensité des raies Zeeman  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$  ne dépend que de la position du champ  $\vec{H}$ . Remarquons que, si l'on ne tient pas à obtenir des intensités qui varient selon des règles simples, la position de la bobine RF n'est pas importante et n'influe en aucune manière sur la position des raies  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$ .

Les relations (3-22) et (3-24) expriment l'évolution des raies  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta'$  en fonction de  $\theta_z$  et  $\phi_z$ . Or, au cours de la rotation autour de  $X_L$ , ces deux angles varient selon une loi qu'il faut maintenant expliciter. Plus précisément, nous allons substituer à  $\theta_z$  et  $\phi_z$ , trois autres angles :  $\theta_{x0}$ ,  $\phi_{x0}$  et  $\alpha_x$  où seul  $\alpha_x$  est variable. En effet, la rotation autour de l'axe  $X_L$  est un mouvement à un seul degré de liberté, l'angle  $\alpha_x$ , alors que  $\theta_{x0}$  et  $\phi_{x0}$  définissent l'orientation de  $X_L$  par rapport à  $\Sigma_p$ .

Par définition,  $\alpha_x = 0$  lorsque  $Z_p$  est dans le plan  $X_L Z_L$  (c'est-à-dire lorsque  $\theta_z$  est minimum) et est mesuré dans le sens contraire des aiguilles d'une montre.



A partir des triangles sphériques  $Z_p X_L Z_L$  et  $Z_p X_L Y_L$ , nous avons

$$\cos \hat{Z}_p Z_L = \cos \theta_Z = \sin \theta_{xO} \cdot \cos \alpha_x \quad (3-50)$$

$$\cos \hat{Z}_p Y_L = \cos \theta_Y = -\sin \theta_{xO} \cdot \sin \alpha_x \quad (3-51)$$

A partir de la relation matricielle (2-77), on tire :

$$n_{zL} \cdot n_{xL} = 0 \text{ lorsque } \sin \theta_Z \sin \theta_{xO} \cos(\phi_Z + \phi_{xO}) + \cos \theta_Z \cos \theta_{xO} = 0$$

$$n_{zL} \times n_{xL} = n_{yL} \text{ lorsque } \cos \theta_Y = \sin \theta_Z \sin \theta_{xO} \sin(\phi_Z \pm \phi_{xO})$$

En combinant (3-51) et (3-53)

$$\sin \theta_Z \sin(\phi_Z + \phi_{xO}) = \sin \alpha_x \quad (3-54)$$

de même (3-50) et (3-52)

$$\sin \theta_Z \cos(\phi_Z + \phi_{xO}) = -\cos \theta_{xO} \cos \alpha_x \quad (3-55)$$

Les relations (3-22) et (3-24) sont de la forme

$$\Delta_i = \omega_Z \left[ A_i \cos^2 \theta_Z + B_i \sin^2 \theta_Z + C_i \sin^2 \theta_Z \cos 2\phi_Z \right] \quad (3-56)$$

Il nous faut donc exprimer  $\cos^2 \theta_Z$ ,  $\sin^2 \theta_Z$  et  $\sin^2 \theta_Z \cdot \cos^2 \phi_Z$  en fonction de  $\theta_{xO}$ ,  $\phi_{xO}$  et  $\alpha_x$ .

En utilisant les relations (3-50) à (3-55), nous obtenons :

$$\cos^2 \theta_Z = \sin^2 \theta_{xO} (1 + \cos 2\alpha_x) / 2 \quad (3-57)$$

$$\text{et évidemment } \sin^2 \theta_Z = 1 - \cos^2 \theta_Z \quad (3-58)$$

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta_z \cos 2\phi_z &= \sin^2 \theta_z \cdot \left[ \cos 2(\phi_z + \phi_{xo}) \cdot \cos 2\phi_{xo} \right. \\ &\quad \left. + \sin 2(\phi_z + \phi_{xo}) \cdot \sin 2\phi_{xo} \right] \\ &= -\frac{1}{2} \sin^2 \theta_{xo} \cdot \cos 2\phi_{xo} + \frac{1}{2} (2 - \sin^2 \theta_{xo}) \cdot \\ &\quad \cdot \cos 2\phi_{xo} \cdot \cos 2\alpha_x - \cos \theta_{xo} \cdot \sin 2\phi_{xo} \cdot \sin 2\alpha_x \end{aligned} \quad (3-59)$$

b) Rotation autour de  $Y_L$

Lors de la rotation du monocristal autour de l'axe  $Y_L$ , le champ magnétique  $H$  est fixe selon  $Z_L$ , c'est-à-dire qu'il est perpendiculaire à la fois à  $Y_L$  et à  $X_L$ . Si la bobine radiofréquence reste selon  $X_L$ , nous avons alors, par comparaison à la rotation autour de  $Y_L$ , un effet sur les intensités des raies qui est exactement l'opposé. Pour conserver une variation des intensités qui ne dépende que de l'orientation de  $\vec{H}$ , il faudrait mettre la bobine radiofréquence selon  $Y_L$ . C'est d'ailleurs la solution la plus simple du point de vue mécanique. Les angles polaires qui définissent la position de l'axe de rotation sont :

$$\theta_{yo} = \text{angle entre } Y_L \text{ et } Z_p$$

$$\phi_{yo} = \text{angle entre la projection de } Y_L \text{ dans le plan } X_p Y_p \text{ et l'axe } X_p.$$

Par définition,  $\alpha_y = 0$  lorsque  $Z_p$  est dans le plan  $Y_L Z_L$  (c'est-à-dire lorsque  $\theta_z$  est minimum) et est mesuré dans le sens contraire des aiguilles d'une montre.



En procédant de la même manière que dans le paragraphe précédent, les triangles sphériques  $Z_{p_L} Y_L Z_L$  et  $Z_{p_L} Y_L X_L$  donnent :

$$\cos \theta_z = \sin \theta_{y_0} \cdot \cos \alpha_y \quad (3-60)$$

$$\cos \theta_x = \sin \theta_{y_0} \cdot \sin \alpha_y \quad (3-61)$$

et par analogie à (3-54) et (3-55)

$$\sin \theta_z \cdot \sin(\phi_{y_0} - \phi_z) = \sin \alpha_y \quad (3-62)$$

$$\sin \theta_z \cdot \cos(\phi_{y_0} - \phi_z) = -\cos \theta_{y_0} \cdot \cos \alpha_y \quad (3-63)$$

Ainsi

$$\cos^2 \theta_z = \sin^2 \theta_{y_0} \cdot (1 + \cos 2\alpha_y) / 2 \quad (3-64)$$

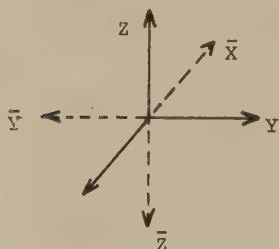
$$\sin^2 \theta_z = 1 - \cos^2 \theta_z \quad (3-65)$$

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta_z \cdot \cos 2\phi_z &= \sin^2 \theta_z \cdot \cos 2(\phi_{y_0} - \phi_z - \phi_{y_0}) = \\ &= -\frac{1}{2} \sin^2 \theta_{y_0} \cdot \cos 2\phi_{y_0} + \frac{1}{2} (2 - \sin^2 \theta_{y_0}) \cdot \cos 2\phi_{y_0} \cdot \cos 2\alpha_y \\ &\quad - \cos \theta_{y_0} \cdot \sin^2 \phi_{y_0} \cdot \sin 2\alpha_y \end{aligned} \quad (3-66)$$

### III-6-2 Description de la méthode

La raison pour laquelle deux rotations perpendiculaires sont nécessaires pour déterminer sans ambiguïté l'orientation de  $\Sigma_P$  par rapport à  $\Sigma_L$  peut s'expliquer de la manière suivante :

Choisissons de noter X l'axe  $X_L$  positif



|           |   |               |   |
|-----------|---|---------------|---|
| Y         | " | $Y_L$         | " |
| Z         | " | $Z_L$         | " |
| $\bar{X}$ | " | $X_L$ négatif |   |
| $\bar{Y}$ | " | $Y_L$         | " |
| $\bar{Z}$ | " | $Z_L$         | " |

Chaque octant de la sphère est noté par un chiffre ROMAIN :

octant X Y Z = I

" X  $\bar{Y}$  Z = II

" X  $\bar{Y}$   $\bar{Z}$  = III

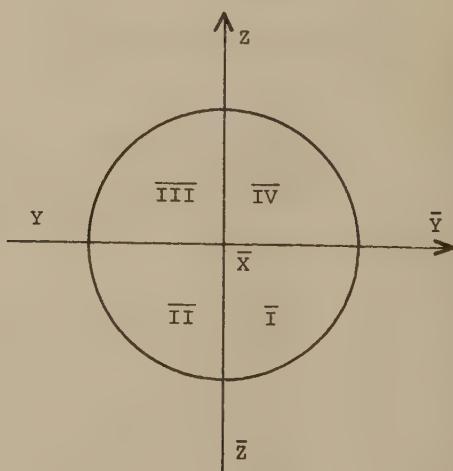
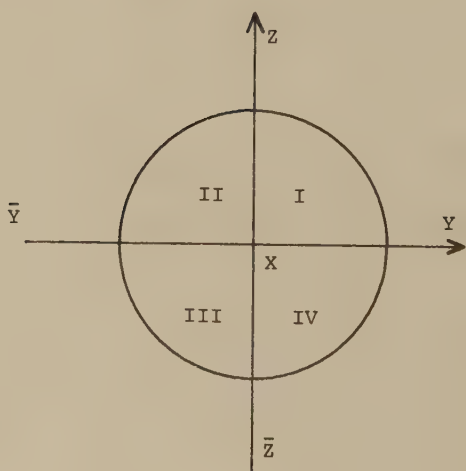
" X Y  $\bar{Z}$  = IV

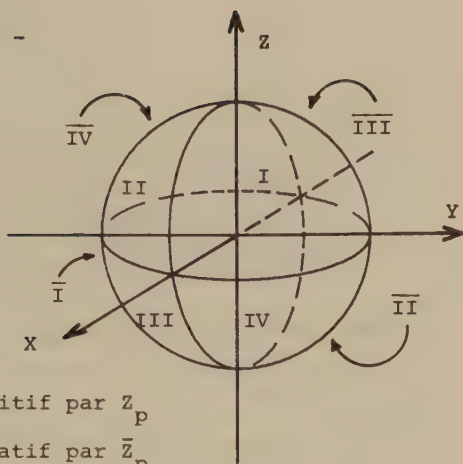
octant  $\bar{X}$  Y Z =  $\bar{\text{III}}$

"  $\bar{X}$   $\bar{Y}$  Z =  $\bar{\text{IV}}$

"  $\bar{X}$   $\bar{Y}$   $\bar{Z}$  =  $\bar{\text{I}}$

"  $\bar{X}$  Y  $\bar{Z}$  =  $\bar{\text{II}}$





Définissons également  $Z_p$  positif par  $Z_p$   
 $Z_p$  négatif par  $\bar{Z}_p$

Rappelons-nous qu'une expérience RQN ne donne aucune information pour distinguer entre  $Z_p$  et  $\bar{Z}_p$ . D'autre part, une rotation autour de X permet de faire la distinction entre les octants I, II, III et IV, mais ne donne aucune information pour distinguer entre I et  $\bar{I}$  ou II et  $\bar{II}$  ou III et  $\bar{III}$  ou encore entre IV et  $\bar{IV}$ . Ainsi, si la rotation selon X nous donne  $Z_p$  dans les octants (I,  $\bar{III}$ ) et par là même  $\bar{Z}_p$  dans ( $\bar{I}$ , III) et si une rotation selon Y donne  $Z_p$  dans les octants ( $\bar{III}$ ,  $\bar{IV}$ ) et  $\bar{Z}_p$  dans les octants (IV, III), la déduction que  $Z_p$  est dans  $\bar{III}$  et  $\bar{Z}_p$  dans III est immédiate.

Remarquons à ce stade que si la maille cristalline présente plusieurs EFG dont l'orientation est différente et qu'une étude de la structure cristalline ou/et moléculaire existe (rayons X par exemple), on peut se contenter d'une seule rotation, car alors les résultats RQN Zeeman ne peuvent être "associés" que d'une seule manière avec la "géométrie" du système connu. La détermination précise et simultanée de  $\eta$ ,  $\theta_{x0}$ ,  $\phi_{x0}$ ,  $\alpha_{x0}$ ,  $\theta_{y0}$ ,  $\phi_{y0}$ ,  $\alpha_{y0}$  est obtenue en minimisant par des techniques évoluées (MINUIT), la différence entre les fonctions théoriques et les raies  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$ . Deux techniques principales de calcul ont été développées :

- 1) Technique de diagonalisation de l'hamiltonien  
 (Programme RZDIA),

- 2) Technique de la splitting function (détermination initiale des paramètres) et méthode des perturbations (programme ZEMRQN)

La description détaillée de ces programmes est faite plus loin.

### III - 7    DETERMINATION DES VALEURS APPROCHEES DE $\eta, \theta_{x0}, \phi_{x0}, \phi_{y0}, \alpha_{x0}, \alpha_{y0}$

### III - 7 - 1    LA SPLITTING FUNCTION $K_{qp}$

La technique de minimalisation de fonction utilisée dans ce travail nécessite la connaissance préalable des valeurs approximatives de  $\eta, \theta_{x0}, \phi_{x0}, \alpha_{x0}, \theta_{y0}, \phi_{y0}, \alpha_{y0}$ . Ces valeurs peuvent être déterminées par tâtonnement en simulant l'évolution des raies  $\beta, \alpha, \alpha', \beta'$  pour la situation apparemment la plus plausible. Cependant, ce procédé est long et fastidieux et n'est à utiliser que dans des problèmes très particuliers où une technique analytique n'est pas réalisable, ce qui n'est pas le cas ici.

En effet, en étudiant le comportement de la fonction  $K_{qp}$  suivante :

$$K_{qp} = \frac{1}{8\omega_z^2} \cdot \left[ (\omega_{qp}^{\beta'} - \omega_{qp}^{\beta})^2 + (\omega_{qp}^{\alpha} - \omega_{qp}^{\alpha'})^2 \right] \quad (3-67)$$

$$= \frac{1}{2\omega_z^2} \cdot (f_{qp}^2 + g_{qp}^2)$$

$$= a_{qp} \cdot \cos^2 \theta_z + \sin^2 \theta_z \cdot (b_{qp} + c_{qp} \cdot \cos 2\phi_z) \quad (3-68)$$

$$\text{où } a_{qp} = A_q + A_p, \quad b_{qp} = B_q + B_p, \quad c_{qp} = C_q + C_p$$

lors de la rotation du cristal, nous pouvons déterminer les paramètres de l'EFGT. La fonction  $K_{qp}$  est appelée fonction de couplage (splitting function), puisqu'elle couple ensemble les raies  $\alpha$  et  $\beta$ .

### III - 7 - 2 ROTATION AUTOUR DE $X_L$

L'utilisation des relations (3-57), (3-58) et (3-59) permet d'écrire  $K_{qp}$  sous la forme (les indices q et p sont sous-entendus)

$$k(\alpha_x) = p_x + q_x \cdot \cos 2\alpha_x + r_x \cdot \sin 2\alpha_x \quad (3-69)$$

$$\text{où } p_x = b + \sin^2 \theta_{x0} \cdot (a - b - c \cdot \cos 2\phi_{x0}) / 2 \quad (3-70)$$

$$q_x = p_x - b + c \cdot \cos 2\phi_{x0} \quad (3-71)$$

$$r_x = -c \cdot \cos \theta_{x0} \cdot \sin 2\phi_{x0} \quad (3-72)$$

Remarquons que (3-69) a la même allure que la fonction (3-22) élevée au carré.

$$\text{En posant } \Lambda_x = q_x^2 + r_x^2 \quad (3-73)$$

$$\cos 2\delta_x = q_x / \Lambda_x, \quad \sin 2\delta_x = r_x / \Lambda_x \quad (3-74)$$

la relation (3-69) s'écrit

$$k(\alpha_x) = p_x + \Lambda_x \cdot \cos 2 \cdot (\alpha_x - \delta_x) \quad (3-75)$$

Ainsi, l'évolution de la splitting function, lors de la rotation du monocristal, est une cosinusoïde translatée de  $p_x$  en ordonnée et déphasée de  $\delta_x$ . Comme nous l'avons remarqué plus haut, la différence d'énergie Zeeman au carré  $\Delta i^2$  entre les deux niveaux quadripolaires i évolue aussi selon une cosinusoïde du type (3-75).

D'autre part, la relation (3-75) est invariante à une réflexion de l'un quelconque des trois axes  $X_p$ ,  $Y_p$  ou  $Z_p$ , ce qui est en accord avec le fait que les expériences de résonance quadripolaire ne peuvent pas distinguer entre les extrémités de ces axes.

$$\text{En définissant } L_x = \Lambda_x^2 - (p_x - b)^2 - c^2 \quad (3-76)$$

on obtient facilement

$$c \cdot \cos 2\phi_{x0} = \frac{L_x \cdot (a-b) + 2c^2(p_x - b)}{L_x + 2(a-b)(p_x - b)} \quad (3-77)$$

$$\sin^2 \theta_{x0} = \frac{L_x + 2(a-b)(p_x - b)}{(a-b)^2 - c^2} \quad (3-78)$$

$$\cos 2\delta_x = \frac{1}{\Lambda_x} \cdot \frac{\Lambda_x^2 \cdot (p_x + a - 2b) - (p_x - a)[(p_x - b)^2 - c^2]}{L_x + 2(a-b)(p_x - b)} \quad (3-79)$$

Les grandeurs  $p_x$  et  $\Lambda_x$  sont mesurées sur la splitting function  $k(\alpha_x)$  expérimentale :

$$p_x = \frac{1}{2} \cdot [k(\alpha_x)_{\max} + k(\alpha_x)_{\min}], \quad \Lambda_x = \frac{1}{2} \cdot [k(\alpha_x)_{\max} - k(\alpha_x)_{\min}] \quad (3-80)$$

### III - 7 - 3 ROTATION AUTOUR DE $Y_L$

Par la rotation autour de  $Y_L$ , la démarche est la même que pour  $X_L$ . Les relations (3-64), (3-65) et (3-66) permettent d'écrire :

$$k(\alpha_y) = p_y + q_y \cdot \cos 2\alpha_y + r_y \cdot \sin 2\alpha_y \quad (3-81)$$



$$\text{où } p_Y = b + \sin^2 \theta_{Y0} \cdot (a - b - c \cdot \cos 2\phi_{Y0}) / 2 \quad (3-82)$$

$$q_Y = p_Y - b + c \cdot \cos 2\phi_{Y0} \quad (3-83)$$

$$r_Y = -c \cdot \cos \theta_{Y0} \cdot \sin 2\phi_{Y0} \quad (3-84)$$

$$\text{en posant } \Lambda_Y = q_Y^2 + r_Y^2 \quad (3-85)$$

$$\cos 2\delta_Y = q_Y / \Lambda_Y, \quad \sin 2\delta_Y = r_Y / \Lambda_Y \quad (3-86)$$

on obtient

$$k(\alpha_Y) = p_Y + \Lambda_Y \cos 2(\alpha_Y - \delta_Y) \quad (3-87)$$

et les relations (3-76 à 3-80) restent valables à condition de remplacer l'indice X par Y.

### III - 8 NOYAUX DE SPIN 3/2

Pour les noyaux de spin 3/2, la détermination du paramètre d'asymétrie n'est pas possible à partir du spectre RQN pure. Or, dans la relation que nous venons de voir,  $\delta_x$ ,  $\theta_{x0}$  et  $\phi_{x0}$  sont tous trois dépendants de ETA. Le paramètre d'asymétrie est donc la première inconnue à déterminer. Pour cela, on procède comme suit :

L'analyse des fonctions  $\Delta p$  et  $\Delta q$  et/ou la simulation des raies  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta'$  pour différentes valeurs de  $\theta_{x0}$ ,  $\phi_{x0}$  et  $\alpha_x$  montrent que lorsque la distance séparant  $\beta$  de  $\alpha'$  (ainsi que  $\beta'$  de  $\alpha$ ) est minimum; l'angle  $\alpha_x = \alpha_1$  vaut - 90 degrés, c'est-à-dire que  $Z_p$  est dans le plan  $X_L Y_L$ . D'autre part, la relation (3-75) étant une cosinussoïde,  $k(\alpha_x)$  est minimum lorsque  $\alpha_x - \delta_x = \pm 90^\circ$ , c'est-à-dire que  $k(\alpha_x) = p_x - \Lambda_x$ . Notons  $\alpha_2$  la valeur de  $\alpha_x$  qui rend minimum la splitting function. On en déduit que  $\delta_x$  est donné par la relation

$$\delta_x = \alpha_2 - \alpha_1 \quad (3-88)$$

Ainsi, la détermination des paramètres initiaux de l'EFGT se fait dans l'ordre :

- 1) détermination de  $\alpha_{x0}$  à partir de l'allure de l'évolution des raies,
- 2) détermination de  $p_x$  et  $\Lambda_x$  à partir de (3-80) et des spectres,
- 3) détermination de  $\delta_x$  à partir de (3-88),
- 4) détermination de  $\eta$  à partir de (3-79),
- 5) détermination de  $\theta_{x0}$  et  $\phi_{x0}$  à partir de (3-77) et (3-78) après avoir calculé les paramètres  $a_{12}$ ,  $b_{12}$  et  $c_{12}$ .

Ce qui vient d'être dit ici pour la rotation autour de  $X_L$  vaut également pour la rotation autour de  $Y_L$ .

### III - 9 NOYAUX DONT LE SPIN DEMI-ENTIER I EST PLUS GRAND QUE 3/2

En l'absence de champ magnétique ces noyaux ont  $I + \frac{1}{2}$  niveaux d'énergie doublement dégénérés, ainsi il y a  $I - \frac{1}{2}$  transitions principales respectant la règle  $|\Delta m| = 1$ . En présence d'un faible champ magnétique, chacune de ces transitions se présente sous la forme d'un quadruplet (si  $\eta \neq 0$ ). Or, les quadruplets centrés sur les fréquences moyennes  $\omega_{ij}$  ne permettent pas de déterminer simplement  $\delta_x$  à partir de la comparaison entre l'évolution des raies  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$  et la splitting function, car la valeur de  $\alpha_x$  pour laquelle la différence  $\beta - \alpha'$  est minimum n'est pas fixée à  $90^\circ$ . Cependant, cette propriété n'est pas nécessaire ici puisque ETA est obtenu par l'expérience de RQN pure. ETA étant connu, les relations (3-75) à (3-80) permettent de déterminer les valeurs de  $\delta_x$ ,  $\alpha_{x0}$ ,  $\theta_{x0}$  et  $\phi_{x0}$ .

### III - 10 INFORMATION COMPLEMENTAIRE POUR LES NOYAUX DE SPIN 3/2

#### Méthode de REHN

Cette méthode exploite une particularité du traitement par perturbation présenté jusqu'ici. Plus précisément, elle consiste à analyser en détail les équations de l'évolution des raies pour  $\alpha_x = -90^\circ$ , c'est-à-dire lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à  $Z_p$ . Nous avons déjà vu que, pour cette position particulière de  $\Sigma_p$  par rapport à  $\Sigma_L$ , la séparation entre les raies  $\beta$  et  $\alpha'$  est minimum. Nous allons voir que la valeur de cette séparation permet de calculer ETA :

$$\text{lorsque } \alpha_x = -90 \rightarrow \theta_z = 90^\circ \quad (3-89)$$

$$\text{ainsi } \Delta p = \omega_z \cdot (B_p + C_p \cdot \cos 2\phi_z)^{\frac{1}{2}} \quad (3-90)$$

$$\Delta q = \omega_z \cdot (B_q + C_q \cdot \cos 2\phi_z)^{\frac{1}{2}} \quad (3-91)$$

La séparation  $\Delta(\alpha-\beta)$  entre les raies  $\beta$  et  $\alpha'$  est donnée par

$$\Delta(\alpha-\beta) = f_{qp} - g_{qp} = 2\Delta_q = 2\omega_z \cdot (B_q + C_q \cdot \cos 2\phi_z)^{\frac{1}{2}} \quad (3-92)$$

ce qui peut aussi s'écrire :

$$b(\alpha-\beta) = 2\omega_z B_q^{\frac{1}{2}} (1 + \frac{C_q}{B_q} \cos 2\phi_z)^{\frac{1}{2}} \quad (3-93)$$

En utilisant (3-28), (3-27) et (3-39), on obtient

$$\frac{\Delta(\alpha-\beta)}{\omega_z} = \{ \eta^2 T^2 + (1-T)^2 \}^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 + \frac{\frac{1}{2}\eta T(1-T) \cdot \cos 2\phi_z}{\frac{1}{4}\{ \eta^2 T^2 + (1-T)^2 \}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3-94)$$

et par simplification et approximation

$$\frac{\Delta(\alpha-\beta)}{\omega_z} \approx \eta \cdot (1 + \frac{\eta}{6} \cos 2\phi_z - \eta^2/6 - \eta^3/36 \cdot \cos 2\phi_z) \quad (3-95)$$

$$\frac{\Delta(\alpha-\beta)}{\omega_z} \approx \eta \cdot \{ 1 + \frac{\eta}{6} (\cos 2\phi_z - \eta) \} \quad (3-96)$$

La comparaison avec les calculs numériques montre que pour  $\text{ETA} = 0.1$  cette expression varie très peu et que pour  $\text{ETA} < 0.25$  l'approximation

$$\frac{\Delta(\alpha-\beta)}{\omega_z} \approx \eta \quad (3-97)$$

permet de calculer  $\text{ETA}$  avec une précision de  $\pm 5 \%$ .

Ainsi, cette méthode permet une estimation immédiate du paramètre d'asymétrie par l'observation des résultats expérimentaux d'une rotation  $\alpha_x$  ou  $\alpha_y$ . La détermination des autres paramètres de l'EFGT doit cependant être faite par l'analyse de la "splitting function".

### III - 11 AMELIORATION DE L'EXACTITUDE DES RESULTATS

La méthode de la splitting function est une appréciation assez bonne des paramètres  $\eta_A$ ,  $\theta_{x0}$ ,  $\phi_{x0}$  et  $\alpha_{x0}$ , mais sous sa forme actuelle, elle a un certain nombre de défauts qui faussent légèrement les paramètres recherchés.

- 1) Elle ne tient pas compte de la différence de qualité de mesure entre les différentes positions angulaires.
- 2) Elle n'exploite quantitativement qu'une petite partie des mesures expérimentales, les autres valeurs expérimentales n'étant considérées que d'une manière qualitative.
- 3) La splitting function expérimentale a une allure qui est d'une qualité très inférieure à celle des lignes de raies  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta'$ ; c'est-à-dire qu'elle amplifie considérablement les erreurs expérimentales contenues dans les lignes de raies.
- 4) Les rotations  $X_L$  et  $Y_L$  permettent de déterminer  $\{\eta_x, \alpha_{x0}, \theta_{x0}, \phi_{x0}\}$  et  $\{\eta_y, \alpha_{y0}, \theta_{y0}, \phi_{y0}\}$  respectivement avec évidemment

$$\eta_x = \eta_y + \epsilon \quad (3-98)$$

Or, pour avoir  $\epsilon = 0$ , il faudrait déterminer en une fois l'ensemble

$$\{\eta, \theta_{x0}, \phi_{x0}, \alpha_{x0}, \theta_{y0}, \phi_{y0}, \alpha_{y0}\}$$

Pour éviter tous ces inconvénients et obtenir les paramètres avec une précision aussi grande que possible, les programmes RZDIA et ZEMRQN minimisent la différence entre les positions expérimentales et théoriques des raies  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$ .

Cette différence est pondérée individuellement pour chaque raie en fonction de la qualité de la mesure. Lorsque les deux rotations  $X_L$  et  $Y_L$  existent, la minimalisation s'effectue simultanément sur les deux séries de résultats et ainsi ETA est unique. La technique de la splitting function reste utile pour déterminer les valeurs initiales des paramètres, car ceux-ci sont nécessaires pour démarrer les calculs de minimalisation.

### III - 12 DETERMINATION COMPLETE DE L'ORIENTATION DE $\Sigma_p$ PAR RAPPORT A $\Sigma_L$

L'orientation de  $\Sigma_p$  par rapport à  $\Sigma_L$  est définie complètement en donnant la valeur des neuf termes de la matrice (77). Pour déterminer l'orientation du vecteur  $Z_p \bar{Z}_p$  les deux rotations autour de  $X_L$  et  $Y_L$  sont nécessaires, mais cette détermination faite, seul l'ensemble  $(\theta_{y_0}, \phi_{y_0}, \alpha_{y_0})$  ou l'ensemble  $(\theta_{x_0}, \phi_{x_0}, \alpha_{x_0})$  est nécessaire pour calculer la matrice (77). Si l'on appelle  $\{R_{ij}\}$  la matrice (77), les relations (3-50) et (3-51) donnent :

$$R_{33} = \sin\theta_{x_0} \cdot \cos\alpha_{x_0} \quad (3-99)$$

$$R_{23} = \sin\theta_{x_0} \cdot \sin\alpha_{x_0} \quad (3-100)$$

de même, l'utilisation systématique des relations (3-50) à (3-59) et des propriétés de la matrice  $\{R_{ij}\}$  permettent d'écrire

$$R_{11} = \sin\theta_{x_0} \cdot \cos\phi_{x_0} \quad (3-101)$$

$$R_{12} = \sin\theta_{x_0} \cdot \sin\phi_{x_0} \quad (3-102)$$

$$R_{13} = \cos\theta_{x_0} \quad (3-103)$$

$$R_{21} = \cos\alpha_{x_0} \cdot \sin\phi_{x_0} - \sin\alpha_{x_0} \cdot \cos\theta_{x_0} \cdot \cos\phi_{x_0} \quad (3-104)$$

$$R_{22} = \cos\alpha_{x_0} \cdot \cos\phi_{x_0} + \sin\alpha_{x_0} \cdot \cos\theta_{x_0} \cdot \sin\phi_{x_0} \quad (3-105)$$

$$R_{31} = -\sin\alpha_{x_0} \cdot \sin\phi_{x_0} - \cos\alpha_{x_0} \cdot \cos\theta_{x_0} \cdot \cos\phi_{x_0} \quad (3-106)$$

$$R_{32} = -\sin\alpha_{x_0} \cdot \cos\phi_{x_0} + \cos\alpha_{x_0} \cdot \cos\theta_{x_0} \cdot \sin\phi_{x_0} \quad (3-107)$$

Les mêmes relations existent pour les paramètres  $(\theta_{y_0}, \phi_{y_0}, \alpha_{y_0})$ .



Ainsi, la matrice  $\{R_{ij}\}$  donne les orientations des vecteurs  $X_{\bar{p}} \bar{X}_p$ ,  $Y_{\bar{p}} \bar{Y}_p$  et  $Z_{\bar{p}} \bar{Z}_p$  dans le référentiel de laboratoire à partir des seuls paramètres  $\theta_{xo}$ ,  $\phi_{xo}$ ,  $\alpha_{xo}$  déduits de l'étude RQN Zeeman.

Remarquons que lorsque l'on connaît l'orientation des axes cristallographiques  $\Sigma_C$  du monocristal, par rapport à  $\Sigma_L$ , l'expérience RQNZ permet également de connaître l'orientation de  $\Sigma_p$  par rapport à  $\Sigma_C$ .

### III - 13    CALCUL DE LA GEOMETRIE DE LA MOLECULE A PARTIR DES RESULTATS RQNZ

Disons d'emblée que ce paragraphe ne concerne que les cristaux qui présentent au moins deux  $\Sigma_p$  orientés différemment.

D'une manière générale, nous avons toujours une idée assez précise de la molécule ou/et du système cristallin étudié; en plus des informations des types de liaisons, angles de liaisons, longueurs de liaisons, types d'atomes entre lesquels les liaisons sont les plus probables, etc..., il existe souvent des études telles que Rayons X, micro-ondes, diffraction électronique, RMN, IR et bien d'autres méthodes qui permettent d'avoir une information plus ou moins complète des différentes symétries et grandeurs géométriques du système cristallin ou/et moléculaire. Lorsque l'on étudie par RQNZ un atome A quadripolaire "porté" par une liaison ayant un caractère covalent important et que le paramètre d'asymétrie est faible, on peut confondre (c'est une approximation) l'axe  $Z_{p\bar{p}}$  de l'EFGT du noyau A avec l'axe de la liaison.

Ainsi, pour une molécule possédant plusieurs  $\Sigma_p$  différents qui répondent aux exigences décrites ci-dessus, les orientations relatives des différents axes  $Z_{p\bar{p}}$  et le paramètre d'asymétrie ETA déterminés par la RQNZ, sont des informations qui permettent de compléter et préciser celles qui existent déjà pour le système étudié. Pour un système cristallin comportant N gradients de champ électrique différents  $\Sigma_{pi}$ , il y a 2N directions possibles, puisque l'on ne distingue pas  $Z_{pi}$  de  $\overline{Z_{pi}}$ .

Appelons  $K_{2N}$  l'ensemble des vecteurs unitaires dirigés selon chacune de ces directions. Il faut donc choisir dans l'ensemble  $K_{2N}$ , N vecteurs qui correspondent aux N directions du système cristallin. Il y a deux ensembles  $K_N$  et  $K'_N$  de vecteur qui répondent à cette condition.

$K_N$  et  $K'_N$  sont tous deux de dimension  $N$ ; dans chacun d'eux, la présence simultanée de  $Z_{pi}$  et  $\bar{Z}_{pi}$  est interdite et la réunion de  $K_N$  et  $K'_N$  donne  $K_{2N}$ . La détermination des deux sous-ensembles  $K_N$  et  $K'_N$  se fait en comparant les matrices  $ANG_{exp}$  et  $ANG_{hyp}$  :

$ANG_{exp}$  = matrice des angles entre tous les vecteurs de  $K_{2N}$

$ANG_{hyp}$  = matrice des angles entre la direction hypothétique des noyaux concernés par l'étude RQNZ dans le système cristallin.

A partir de là, on peut utiliser indifféremment l'ensemble  $K_N$  ou  $K'_N$ .

La deuxième étape consiste à orienter l'ensemble des vecteurs de  $K_N$  en exploitant la symétrie du système cristallin et celle des résultats expérimentaux RQNZ. Cette opération permet, non seulement de clarifier les résultats, mais également de tenir compte des erreurs dont sont entachées les directions des  $Z_{pi}$ . Cette opération est menée à bonne fin en effectuant une minimalisation des coordonnées cartésiennes de  $Z_{pi}$  par rapport aux éléments de symétrie que l'on suspecte ou connaît. Un programme FORTRAN (ROTATE) a été écrit à cet effet. Il utilise les techniques puissantes de MINUIT pour optimiser les trois angles de rotation d'Euler  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  qui définissent l'orientation de l'ensemble  $K_N$  pour laquelle la fonction  $F$  est minimale.  $F$  est une fonction dont la valeur est théoriquement nulle, lorsque l'ensemble  $K_N$  est parfaitement orienté dans ses opérateurs de symétrie. L'intérêt de cette méthode, outre le fait d'être générale, est de tenir compte du poids statistique accordé à chaque élément de  $K_N$ . Ce poids statistique est évalué en fonction de la fiabilité que l'on peut accorder aux mesures expérimentales de l'orientation de chaque  $\Sigma_{pi}$ .

Si l'on part de l'hypothèse que les orientations des éléments de  $K_N$  sont les orientations de liaisons de la molécule étudiée, il est alors possible de compléter la connaissance que l'on a de la géométrie de la molécule. Considérons par exemple que l'étude RQNZ doive contribuer à l'optimisation de L longueurs de liaison  $r_i$ , de A1 angle de liaison  $\alpha_i$  et de A2 angles dièdres  $\beta_i$ . On définit alors une fonction F qui est la somme des différences au carré entre les orientations théoriques et expérimentales :

$$F = \sum_n \sum_{j=1}^3 (x_{nj} \text{ théorique} - x_{nj} \text{ exp})^2$$

Cette fonction est évidemment minimum lorsque l'orientation des liaisons responsables des effets RQN est la même que celle des  $Z_{pi}$  expérimentaux. La géométrie théorique de la molécule doit être écrite sous la forme d'une fonction des (L+A1+A2) paramètres à optimiser. Un algorithme général, valable pour n'importe quelle géométrie moléculaire, a été développé et transposé en langage FORTRAN : le programme EFGIOM, qui en résulte, optimise L paramètres  $r_i$ , A1 paramètre  $\alpha_i$  et A2 paramètres  $\beta_i$ , selon les exigences citées ci-dessus avec la restriction que  $L+A1+A2 \leq 15$ .

BIBLIOGRAPHIE DE L'EFFET ZEEMAN

- /1/ DAS T.P., HAHN E.L., Nuclear quadrupole resonance spectroscopy, Academic Press (1958)
- /2/ SENGUPTA S., Thèse, Studies on nuclear quadrupole resonance spectroscopy, Calcutta (1971)
- /3/ COHEN M.H., Thèse, Nuclear electric quadrupole interactions in crystals (1952)
- /4/ BERSOHN R., Thèse, Hyperfine structure in molecules and a note on magnetic properties of potassium ferricyanide (1949)
- /5/ DEAN C., Thèse, The chlorine nuclear quadrupole resonance and its Zeeman effect (1952)
- /6/ INOUE N., J. Sci.Hiroshima Univ. Ser. A 24(1), 7-11 (1960)
- /7/ INOUE N., J. Sci.Hiroshima Univ. Ser. A 24(3), 619-35 (1960)
- /8/ SENGUPTA S., ROY R., SAHA A.K., J.Phys.Soc.Jap., 32 1078 (1972)
- /9/ REHN V., Thèse, Covalent-bond asymetries from Zeeman-split nuclear quadrupole resonance (1962)
- /10/ REHN V., J. Chem. Phys., 38(3) 749-59 (1963)

IV DETERMINATION DU PARAMETRE D'ASYMETRIE SUR LES POUDRES  
PAR RESONANCE QUADRIPOLAIRE EN PRESENCE D'UNE  
PERTURBATION ZEEMAN /1-9/

IV - 1 ASPECT GENERAL

Le spectre RQN d'une poudre en présence d'une perturbation Zeeman  $\vec{H}_0$  présente des points caractéristiques qui dépendent de la valeur du paramètre d'asymétrie ETA. Cette particularité a très tôt éveillé l'intérêt des chercheurs. En 1961, MORINO et TOYAMA /4/ ont présenté une théorie de la forme des raies RQNZ sur des poudres. Cette théorie est basée sur les calculs antérieurs de DEAN /1/ et TOYAMA /3/. MORINO et TOYAMA /4/ ont développé la théorie pour une disposition expérimentale particulière : le champ radiofréquence et le champ Zeeman sont parallèles. La théorie des perturbations a été utilisée au premier ordre pour calculer les effets de  $\vec{H}_0$  sur les niveaux d'énergie quadripolaire et sur les intensités des transitions. Pour la symétrie axiale, une expression analytique de la forme de la raie est obtenue en traitant les intensités à l'ordre zéro. Ensuite, l'effet de ETA sur la forme de la raie est calculé en traitant ETA au premier ordre, ce qui suppose que la forme de la raie ne diffère, par rapport à celle de ETA = 0, que dans les régions où l'intensité est due aux petits cristaux pour lesquels  $\theta_z = \pi/2$ , où  $\theta_z$  est l'angle entre  $\vec{H}_0$  et  $Z_p$ . Le fait important de cette théorie est que les singularités du spectre ont lieu aux fréquences :

$$\left. \begin{aligned} \omega^{++} &= \omega_{qp} + (1 + \eta) \cdot \omega_0 \\ \omega^{+-} &= \omega_{qp} + (1 - \eta) \cdot \omega_0 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{doublet } \omega^+ \text{ de fréquence "haute"} \\ \text{---} \end{array} \quad \begin{array}{l} (4-1) \\ (4-2) \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} \omega^{-+} &= \omega_{qp} - (1 + \eta) \cdot \omega_0 \\ \omega^{--} &= \omega_{qp} - (1 - \eta) \cdot \omega_0 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{doublet } \omega^- \text{ de fréquence "basse"} \\ \text{---} \end{array} \quad \begin{array}{l} (4-3) \\ (4-4) \end{array}$$

$$\text{où } \omega_0 = \gamma H_0 \quad (4-5)$$

Les composantes de chaque doublet sont séparées de  $\delta_\omega = 2\eta\omega_0$  ce qui permet de déterminer ETA. Cette théorie prévoit également l'extinction totale du signal pour les valeurs de  $\omega$  en dehors de  $\Delta\omega$  où

$$\omega_{qp} - 2\omega_0 \leq \Delta\omega \leq \omega_{qp} + 2\omega_0 \quad (4-6)$$

La technique de détermination de ETA consiste à effectuer des mesures expérimentales de  $\delta_\omega$  pour des champs  $H_0$  croissants et d'extrapoler la valeur de ETA pour  $H_0$  infini ou plus exactement pour  $1/H_0 = 0$ . Cette procédure avait été choisie à cause de l'influence décisive de la largeur de raie naturelle sur le spectre pour de petites valeurs de  $H_0$ . Cette influence devant diminuer et devenir nulle lorsque  $H_0$  augmente. Mais cette technique ne tient pas compte du fait que, au fur et à mesure que  $H_0$  augmente, le rapport  $H_Q/H_Z$  diminue et ainsi, l'approximation des perturbations devient moins fiable.

En 1974, BROOKER et CREEL /6-7/ ont amélioré la technique de MORINO et TOYAMA en calculant la forme de la raie RQNZ sur la base d'une théorie qui est exacte par rapport à ETA et du premier ordre par rapport à  $H_0$ . Ils ont établi que les singularités ont lieu lorsque le champ magnétique est aligné le long de l'un des trois axes  $X_p$ ,  $Y_p$  et  $Z_p$ . Ils obtiennent six singularités au lieu de quatre, qu'ils formulent comme suit :

$$\omega^{++} = \omega_{qp} + \omega_0 \cdot (1 + \eta) / \rho \quad (4-7)$$

$$\omega^{+-} = \omega_{qp} + \omega_0 \cdot (1 - \eta) / \rho \quad (4-8)$$



$$\omega^{-+} = \omega_{qp} - \omega_o \cdot (1+\eta) / \rho \quad (4-9)$$

$$\omega^{--} = \omega_{qp} - \omega_o \cdot (1+\eta) / \rho \quad (4-10)$$

$$\text{où} \quad \rho = (1 + \eta^2/3)^{\frac{1}{2}} \quad (4-11)$$

et les deux supplémentaires

$$\omega_3^+ = \omega_{qp} + 2\omega_o / \rho \quad (4-12)$$

$$\omega_3^- = \omega_{qp} - 2\omega_o / \rho \quad (4-13)$$

Ils ont simulé sur computer la forme de spectre en calculant les intensités pour un grand nombre d'orientations. Ces intensités sont évaluées sur la base des relations établies par TOYAMA, les orientations du champ  $H_o$  par rapport à  $\Sigma_p$  sont choisies dans un octant de la sphère et définies à intervalles réguliers de  $\cos\theta_z$  et  $\phi_z$  ( $\theta_z$  et  $\phi_z$  sont les angles polaires de  $H_o$  dans  $\Sigma_p$ ). Pour les petites valeurs de ETA, leur simulation donne un spectre similaire à celui obtenu par MORINO et TOYAMA, alors que pour ETA = 0.5, l'aspect du spectre manifeste un changement appréciable. Les deux pics additionnels  $\omega_3^+$  et  $\omega_3^-$  deviennent évidents lorsque ETA augmente. Pour ETA = 1, les singularités internes  $\omega^{+-}$  et  $\omega^{-+}$  sont confondues, alors que les singularités externes  $\omega^{++}$  et  $\omega^{--}$  valent  $\omega_o \cdot \sqrt{3}$ .

La même année, DARVILLE, GERARD et CALENDE /8-9/ ont publié une étude de l'effet Zeeman sur les spectres de poudre en RQN, dans laquelle  $H_z$  n'est pas traité comme une perturbation, mais où l'hamiltonien global  $H_Q + H_z$  est diagonalisé sans approximations par une technique numérique sur ordinateur. Le spectre de poudre est simulé en additionnant les intensités correspondant aux orientations des différentes orientations de  $\vec{H}_o$  par rapport à  $\Sigma_p$ .

Les fréquences et intensités des transitions sont calculées sur la base des valeurs propres et vecteurs propres donnés par diagonalisation. L'option de DARVILLE et col. de choisir la résolution par diagonalisation présente, par rapport à la méthode de perturbation choisie par BROOKER et CREEL, un avantage certain, en particulier pour la détermination de ETA par extrapolation à  $1/H_O = 0$ . Cependant, quatre points essentiellement restent ambigus dans le travail de DARVILLE et col. :

- 1) Le balayage de la grille est fait selon  $\theta_z$  et  $\phi_z$  par saut de  $\Delta\theta_z$  et  $\Delta\phi_z$ ; nous verrons plus loin qu'il doit être fait en  $\Delta(\cos\theta_z)$  et  $\Delta\phi_z$ .
- 2) Le rapport R1 du nombre d'orientation NBPFI selon  $\phi_z$  sur le nombre d'orientation NBTETA selon  $\theta_z$  est fait sur le cas particulier ETA = 0, le seul cas qui, nous le verrons plus loin, est indépendant de  $\phi_z$ . Ils en déduisent alors que le spectre est de bonne qualité pour R1 = 1/3. Nous verrons plus loin qu'en fait le choix de R1 est délicat et que pour des spectres de ETA supérieurs à 0.3, la valeur R1 = 1 est une bonne estimation et qu'en tous les cas (sauf pour ETA = 0 où R1 doit avoir la valeur zéro), R1 ne peut pas être inférieur à une certaine valeur si l'on s'intéresse à l'allure générale du spectre.
- 3) Le nombre de points investigués de la grille (NBTOT = 322) paraît vraiment petit par rapport à celui choisi par BROOKER (40.000). Nos calculs montrent clairement que 322 est insuffisant et que 40.000 n'est pas exagéré.

4) Les pics  $\omega_3^+$  et  $\omega_3^-$  ne présentent pas d'évolution et sont positionnés aux valeurs  $\pm 2$ .

Les travaux de BROOKER d'une part et de DARVILLE et col. de l'autre, sont deux études qui vont dans le sens d'une généralisation de la technique du calcul de simulation des spectres de poudre dans le but de la valider pour des valeurs de ETA variant de zéro à l'unité; alors que la méthode de TOYAMA n'est vraiment applicable que pour les petites valeurs de ETA.

Cependant, les deux méthodes récentes (BROOKER, DARVILLE) laissent subsister un doute sur la forme détaillée du spectre RQNZ des poudres. Celle de BROOKER parce qu'elle utilise l'approximation (bien que très bonne) de la perturbation du premier ordre, celle de DARVILLE et col. en raison des quatre points évoqués ci-dessus. D'autre part, les spectres expérimentaux, bien que ressemblant de loin à ce qui est simulé par ces deux méthodes, présentent une allure qui pourrait être (peut-être) mieux approchée. De plus, les valeurs de ETA mesurées selon la technique des poudres sur les spectres expérimentaux, sont rarement en accord avec les études correspondantes sur monocristaux. Parmi les résultats publiés, on peut citer, par exemple, la thèse de RAMAN /10/. Les résultats concernant les molécules de  $\text{GaCl}_3$  et de  $\text{HgCl}_2$  ont été étudiés par la méthode des poudres et sont en désaccord avec les études de monocristaux. Cependant, puisque la simplicité expérimentale de cette méthode des poudres présente des avantages indéniables par rapport aux méthodes de monocristaux, elle mérite une tentative d'amélioration :

1) La valeur du paramètre d'asymétrie est indépendante de l'orientation de l'EFGT, ce qui n'est pas le cas pour les monocristaux où les erreurs expérimentales de l'orientation de  $\vec{H}_0$  par rapport à  $\Sigma_p$  sont sources d'erreurs.

2) pour un grand nombre de produits, la formation d'un monocristal est difficile ou impossible, alors qu'en général (pas toujours) une poudre est relativement simple à obtenir.

3) L'expérience est, par rapport à une étude de monocristal, très vite réalisée.

En dehors de ces avantages indéniables, la méthode des poudres présente un certain nombre d'inconvénients :

1) Il est nécessaire d'utiliser un champ suffisamment fort pour que la largeur de raie soit négligeable devant les déplacements Zeeman et qu'ainsi la forme de la raie présente, lorsqu'elles existent, les singularités recherchées. Il en résulte un étalement de la raie et une forte diminution de l'intensité.

2) Pour certains produits, il est très difficile, voire impossible, d'avoir une poudre suffisamment fine et homogène, ainsi, les résultats sont complètement faussés.

3) Le champ radiofréquence doit être le plus homogène possible, car si cela n'est pas le cas, la raie est convoluée et les singularités sont estompées. D'autre part, une certaine incertitude réside dans l'orientation de  $\vec{H}_0$  par rapport au champ radiofréquence. En effet, la théorie est développée pour que ces directions soient parallèles. Il faut donc apporter un soin tout particulier à la construction de la Bobine RF. Ce qui n'est pas le cas pour l'étude RQNZ des monocristaux.

4) Le seul paramètre obtenu est ETA. Aucune information sur le ou les EFGT de la fréquence étudiée.

Dans le but d'envisager une éventuelle explication à des résultats aussi discordants que ceux de RAMAN, il avait été suggéré que, dans certains cas, un tenseur de déplacement chimique  $\underline{g}$  fortement anisotrope pouvait, entre autres choses, modifier le comportement Zeeman des niveaux et par là même le spectre de poudre. Cet effet a été étudié en détail par HARIHARA SUBRAMANIAN et P.T. NARASHIMAN /11/. Ils trouvèrent qu'une telle anisotropie provoque une variation de ETA nettement inférieure à 1 %. Dans le domaine des fréquences, la contribution de  $\underline{g}$  est de l'ordre de quelques Hertz et lorsque l'on sait que les largeurs de raies sont de l'ordre de 1 ou 2 kHz, on réalise que cet effet est négligeable. Par contre, les interactions dipôle-dipôle et spin-spin entre les noyaux peuvent être de quelques kilohertz et leur influence mérite une analyse. D'autre part, la technique expérimentale à impulsion de champ RF utilisée pour cette étude présente des avantages indéniables par rapport aux méthodes conventionnelles :

1) La forte diminution de l'intensité du signal, lorsque le champ  $H_0$  est augmenté, est compensée par l'accumulation répétée du signal dans des mémoires d'ordinateur, ce qui augmente aussi le rapport SIGNAL/BRUIT.

2) On obtient la forme de la raie exacte.

Ainsi, pour préparer le terrain à une étude de l'effet de l'interaction dipôle-dipôle et spin-spin sur les spectres RQNZ poudre et pour lever l'ambiguïté qui restait à la suite des imperfections du balayage de la grille  $\theta_z, \phi_z$  effectué par DARVILLE et Col., un programme FORTRAN a été écrit pour calculer sans aucune approximation le spectre de poudre RQNZ d'un spin 3/2. Ce programme a servi ensuite de schéma à un programme plus complexe qui calcule sans aucune approximation le spectre de poudre RQNZ en présence d'interaction dipôle-dipôle et spin-spin pour plusieurs noyaux de spins différents.

#### IV - 2 GRILLE DES ORIENTATIONS

Les orientations du champ magnétique  $\vec{H}_0$ , par rapport au tenseur de gradient de champ électrique, sont choisies de manière à ce que la probabilité d'existence soit la même pour toutes les orientations. Pour cela, considérons une sphère de rayon R unité dans laquelle sont positionnés les trois axes orthogonaux  $X_p$ ,  $Y_p$  et  $Z_p$  de l'EFGT. Un élément de surface ds, centré en  $\theta_z$ ,  $\phi_z$  et ayant pour côtés  $d\theta_z$  et  $d\phi_z$ , vaut :

$$ds = R^2 \cdot d\theta_z \cdot d\phi_z \cdot \sin\theta_z = -d\phi_z \cdot d\cos\theta_z \quad (4-14)$$

et la probabilité que le champ  $\vec{H}_0$  se trouve au centre de cette surface est donnée par

$$p = \frac{ds}{4\pi R^2} = \frac{-d\phi_z \cdot d\cos\theta_z}{4\pi} \quad (4-15)$$

Ainsi, la grille des positions doit être balayée par sauts réguliers  $\Delta\phi_z$  pour la variable  $\phi_z$  et  $\Delta(\cos\theta_z)$  pour la variable  $\cos\theta_z$ .

Cette technique résoud généralement bien l'investigation spatiale d'un système anisotrope. Il faut cependant relever une particularité de ce balayage des orientations en relation avec notre hamiltonien quadripolaire. En effet, on sait comment il faut varier selon  $\theta_z$  et selon  $\phi_z$ , mais on ne sait pas quelle importance il faut donner à une variable, plutôt qu'à l'autre. En fait, la réponse va dépendre de ce que l'on désire obtenir exactement. Pour cela, examinons l'hamiltonien quadripolaire en présence du champ Zeeman, les relations (2-49) et (3-2) permettent d'écrire

$$\underline{H} = \underline{H}_1 + \underline{H}_2 + \underline{H}_3 \quad (4-16)$$



$$\text{ou} \quad \underline{H}_1 = A \cdot (3\underline{I}_{zp}^2 - \underline{I}^2) \quad (4-17)$$

$$\underline{H}_2 = A\eta \cdot (\underline{I}_{xp}^2 - \underline{I}_{yp}^2) \quad (4-18)$$

$$\underline{H}_3 = -\omega_z \cdot (\underline{I}_{xp} \cdot \sin\theta_z \cdot \cos\phi_z + \underline{I}_{yp} \cdot \sin\theta_z \cdot \sin\phi_z + \underline{I}_{zp} \cdot \cos\theta_z)$$

Cet hamiltonien appelle deux remarques :

1) Pour  $\text{ETA} = 0$ ,  $\underline{H}_2$  est nul et les orientations  $X_p$  et  $Y_p$  sont équivalentes. Ainsi, pour cette valeur particulière de  $\text{ETA}$ , la grille ne doit être variée que selon  $\theta_z$ , la variable  $\phi_z$  étant conservée constante tout au long du calcul.

2) La dépendance angulaire de l'hamiltonien total  $\underline{H}$  intervient au travers de l'hamiltonien perturbateur  $\underline{H}_3$ , lequel montre très explicitement que la variation de  $\phi_z$  n'intervient pas d'une manière directe selon la direction  $Z_p$ , son effet ne se faisant sentir selon  $Z_p$  que par éléments de matrices interpolés, alors que  $\theta_z$  intervient directement sur les trois directions  $X_p$ ,  $Y_p$  et  $Z_p$ . Cette constatation explique bien le fait que, pour  $\text{ETA} \neq 0$ , la variation du spectre est nettement moins spectaculaire lorsque l'on augmente le nombre de positions selon  $\phi_z$  que selon  $\theta_z$ . Ainsi, si l'on ne s'intéresse qu'aux "singularités" du spectre de poudre (six maximum, deux minimum), le rapport  $\text{NBPT} = \text{NBPHI}/\text{NBTETA}$  (ou  $\text{NBPHI}$  est le nombre d'orientations selon  $\phi_z$  et  $\text{NBTETA}$  le nombre d'orientations selon  $\theta_z$ ) sera choisi plus petit que l'unité. En effet, les travaux de BROOKER montrent que les directions  $X_p$ ,  $Y_p$ ,  $Z_p$  sont les causes essentielles aux particularités et il suffit de les investiguer d'une manière prioritaire. On peut suggérer trois possibilités qui devraient donner une bonne définition du spectre dans la région des singularités tout en économisant beaucoup de temps d'ordinateur :



- a) Investiguer en  $\phi_Z$  et  $\cos\theta_Z$  dans trois zones localisées et centrées sur  $X_p, Y_p, Z_p$ .
- b) N'investiguer que les trois plans  $X_p Y_p, X_p Z_p$  et  $Z_p Y_p$ .
- c) N'investiguer que les deux plans  $X_p Z_p$  et  $Y_p Z_p$ .

Cependant, si l'on s'intéresse d'une manière détaillée à l'allure générale du spectre RQNZ d'une poudre, la dépendance en  $\phi_Z$  est importante, le rapport NBPFI/NBTETA doit être proche de l'unité et le balayage doit être uniforme pour  $\phi_Z$  d'une part de  $\cos\theta_Z$  de l'autre.

#### REMARQUE :

La corrélation relativement mauvaise existant à ce jour pour les résultats de la méthode des poudres, pourrait nous inciter à étudier le cas  $H_{rf} \perp$  à  $H_O$ , mais les travaux de CREEL/7,12/ ont montré que pour cette situation expérimentale, le spectre est indépendant du paramètre d'asymétrie ETA.

#### IV - 3 PROGRAMME POUR UN SPIN 3/2

Une poudre parfaite est considérée comme étant une distribution aléatoire d'une infinité de petits monocristaux; il en résulte que le nombre moyen d'axes  $X_p, Y_p, Z_p$  selon n'importe quelle direction de l'espace est le même; nous disons alors que nous avons une poudre isotrope. Calculer l'effet d'un champ magnétique  $\vec{H}_0$  sur une poudre revient à calculer la moyenne de  $\underline{H}$  pour un très grand nombre d'orientations de  $\vec{H}_0$  par rapport à  $\Sigma_p$ . Pour que chaque orientation ait la même probabilité que les autres, les positions doivent être déterminées à intervalles réguliers de  $\cos\theta_z$  et  $\phi_z$ . L'hamiltonien  $\underline{H} = \underline{H}_Q + \underline{H}_Z$  ne faisant pas la distinction entre le sens positif et négatif des axes de  $\Sigma_p$ , seul un octant de la sphère doit être investigué. Une simplification importante intervient pour la spectroscopie RQNZ si l'on choisit l'axe du champ radiofréquence parallèle à l'axe du champ Zeeman; en effet, la position de chacun des axes de  $\Sigma_p$  ne doit plus être déterminée au moyen de deux angles polaires par rapport au plan formé par l'axe radiofréquence et l'axe de  $\vec{H}_0$ , mais par un seul angle par rapport à l'axe unique commun aux champs RF et  $\vec{H}_0$ . Les seules variables sont donc les angles :

$\theta_z$  entre  $\vec{H}_0$  et  $Z_p$

$\phi_z$  entre  $X_p$  et la projection de  $\vec{H}_0$  dans le plan  $X_p Y_p$ .

Pour des positions  $(\theta_{zi}, \phi_{zi})$  choisies à intervalles réguliers de  $\cos\theta_z$  et  $\phi_z$ , l'hamiltonien est diagonalisé. Il en résulte quatre valeurs propres  $E_i$  et quatre vecteurs propres  $|i\rangle$ . Parmi les six transitions possibles, ce sont les quatre transitions  $\beta, \alpha, \alpha'$  et  $\beta'$  qui participent au spectre de poudre considéré. Entre les états  $|i\rangle$  et  $|j\rangle$ , la probabilité de transition est donnée par :

$$P_{ij} \div \sum_{k,L} H_{rk} \cdot H_{rL} \cdot J_{kL} \quad (4-19)$$

où (4-20)

$$J_{kL} = \frac{1}{2} (\langle i | \underline{I}_k | j \rangle \langle j | \underline{I}_L | i \rangle + \langle j | \underline{I}_L | i \rangle \langle i | \underline{I}_k | j \rangle)$$

$H_r$  est l'intensité du champ radiofréquence.

Pour chaque orientation, les fréquences  $\omega_{ij}$  sont additionnées sur le spectre théorique sous forme de fonctions de Dirac dont la hauteur est proportionnelle à  $P_{ij}$ . Pour un nombre assez élevé (plusieurs milliers) d'orientations, la forme du spectre devient parfaitement claire. Les spectres de Dirac sont ensuite traités par un programme qui les convolve avec une fonction que nous allons discuter maintenant.

#### IV - 3 - 1 CHOIX DE LA RAIE DE CONVOLUTION

La question se pose de savoir quelle raie choisir (longueur, forme) pour convoluer les spectres de Dirac simulés afin de les comparer avec le spectre expérimental. La solution la plus simple consiste à prendre la raie naturelle correspondant à la transition RQN pure  $\omega_{qp}$  entre deux niveaux adjacents  $E_p$  et  $E_q$ . L'application d'un champ magnétique perturbateur a pour effet de mélanger les états  $|E_p\rangle$ ,  $|\hat{E}_p\rangle$ ,  $|E_q\rangle$ ,  $|\hat{E}_q\rangle$ , les temps de relaxations en sont légèrement modifiés et les couplages dipôles et spin-spin interviennent différemment sur les niveaux; ainsi les largeurs et formes des raies individuelles sont modifiées. Pour évaluer cet effet, il suffit de comparer sur un monocristal la raie RQN pure  $\omega_{qp}$  aux raies RQNZ  $\omega_{qp}$  ( $\beta', \alpha', \alpha, \beta$ ). L'expérience montre qu'une différence existe, mais qu'elle est négligeable. Il faut aussi remarquer que la largeur de raie RQN pure d'une poudre est nettement plus importante que celle d'un monocristal. On peut attribuer cette différence aux imperfections cristallines telles que impuretés, dislocations, molécules à la surface ou proches de la surface des cristaux, qui sont fort nombreuses dans les poudres et qu'on arrive à diminuer considérablement avec un monocristal. Tous ces défauts ont pour effet d'étaler la fréquence pure  $\omega_{qp}$ . Ainsi, pour une poudre en présence de  $\vec{H}_0$ , cet étalement subsiste et la largeur de raie RQN du monocristal ne doit pas être utilisée pour convoluer les spectres de simulation de poudre.

On peut donc dire que la raie RQN pure de la poudre est une bonne "fonction" de convolution. Afin d'avoir la possibilité de l'exploiter au maximum, le programme FORTRAN "CONVOL" que nous avons écrit a la possibilité de convoluer le spectre de Dirac théorique, non seulement avec des fonctions analytiques différentes (Lorentz, Gauss, Voigt), mais également avec la raie RQN pure digitalisée.

REFERENCES POUDRES

---

- /1/ DEAN C.  
Phys. Rev. 96, 1053 (1954)
- /2/ DAS T.P., HAHN E.L.  
Nuclear quadrupole resonance spectroscopy, Academic Press  
(1958)
- /3/ TOYAMA M.  
J. Phys. Soc. Jap. 14(12) 1727-38 (1959)
- /4/ MORINO Y., TOYAMA M.  
J. Chem. Phys. 35 (4) 1289-96 (1961)
- /5/ CREEL R.B., ANDERSON L.A.  
J. Chem. Phys. 50(1) 4908-13 (1969)
- /6/ BROOKER H.R., CREEL R.B.  
J. Chem. Phys. 61 (9) 3658-64 (1974)
- /7/ CREEL R.B., Van MERWALL E.P., BROOKER H.R.  
J.M.R. 20 328-33 (1975)
- /8/ DARVILLE J., GERARD A., CALENDE M.T.  
J.N.R. 16 205-19 (1974)
- /9/ DARVILLE J., GERARD A.  
Computer Physics Communication 9 173-181 (1975)
- /10/ RAMAN K.V.  
Electric Field gradient for spin  $3/2$  nuclei from nuclear  
quadrupole resonance spectroscopy. Thèse, Indian Institut  
of Technology, KAMPUR, INDIA (1973)
- /11/ HARIHARA SUBRAMANIAN, NARASHIMAN P.T.  
Advances in NQR, HEYDEN p. 49-55 (1974)
- /12/ CREEL R.B., SEGEL S.L., ANDERSON L.A.  
Zeeman quadrupole Resonance in Powders , J. Chem. Phys.  
50 (11) 4908-4913 (1969)

V SUR LA FORME, LA LARGEUR ET LA STRUCTURE DES RAIES  
DE RESONANCE QUADRIPOLAIRE /1,2,10,11,12/

La qualité de l'information que l'on a sur la forme des raies de résonance dépend pour une part importante de la technique expérimentale utilisée. La technique choisie ici consiste à observer la décroissance libre de la magnétisation induite sur un système quadripolaire par une impulsion radiofréquence (avec ou sans champ magnétique permanent). Voyons brièvement la justification théorique de cette méthode.

V - 1 Décroissance libre et magnétisation induite  
/1,2,3,4,5,6,7,8,9,10/

Ce phénomène, ainsi que celui des échos de spin, est bien connu en RMN où une description phénoménologique est très aisée, le champ magnétique agissant sur une magnétisation déjà existante créée par le champ magnétique statique  $\vec{H}_0$ . Dans la RQN, en absence de champ magnétique constant, nous allons voir que la magnétisation résulte du champ radiofréquence. En effet, puisque l'hamiltonien quadripolaire est invariant au renversement du spin nucléaire, il n'y a pas de magnétisation macroscopique nucléaire à l'équilibre thermodynamique. Il n'est donc pas évident que des phénomènes de décroissance libre et d'écho puissent exister dans de tels cas. Le traitement quantique qui suit montre cependant que les transitions induites par des impulsions radiofréquence produisent une magnétisation nucléaire macroscopique oscillante /1,2,3,4,5,6,7,8,10/ que l'on détecte.

Le cas présenté ici est simple : un noyau de spin  $I$  demi-entier en l'absence d'un champ magnétique permanent. Le champ radiofréquence est appliqué selon  $x_p$ , l'hamiltonien s'écrit alors :

$$H = A \cdot (3\underline{I}_z^2 - \underline{I}^2) + \eta \cdot (\underline{I}_+^2 + \underline{I}_-^2) - \gamma H_1 \underline{I}_x \cdot \cos \omega t \quad (5-1)$$

On adopte, comme pour l'étude Zeeman, la technique à deux niveaux couplés appelée aussi "technique du spin fictif  $\frac{1}{2}$ ". Toutes les observables se représentent alors par des matrices 2x2 et tout opérateur  $\underline{B}$  peut s'écrire (COHEN TANNOUDJI p. 417/32/)

$$\underline{B} = \frac{b_0}{2} + \vec{b} \cdot \vec{\sigma} \quad (5-2)$$

$$\text{où } b_0 = \frac{1}{2} \text{Tr} (M) \quad \text{Tr signifie Trace} \quad (5-3)$$

$$b = \frac{1}{2} \text{Tr} (M \vec{\sigma}) \quad (5-4)$$

et où les trois composantes de  $\vec{\sigma}$  sont les matrices de PAULI.

$$\sigma_u = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_v = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_w = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5-5)$$

Si  $E_p$  et  $E_q$  sont les deux énergies quadripolaires pures adjacentes choisies, les états correspondants s'écrivent d'après (2-80) et (2-81)

$$\begin{aligned} |E_p\rangle &= \sum_{i=I}^{-I+1} P_{(i-I+1)} \cdot |i\rangle, & |\hat{E}_p\rangle &= \sum_{i=-I}^{I+1} P_{(i+I+1)} \cdot |i\rangle \\ |E_q\rangle &= \sum_{i=-I}^{I-1} P_{(i+I+1)} \cdot |i\rangle, & |\hat{E}_q\rangle &= \sum_{i=I}^{-I+1} P_{(i-I+1)} \cdot |i\rangle \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{avec} \\ |\Delta i| = 2 \end{array} \right\} \quad (5-6)$$

En RQN, l'opérateur  $\underline{B}$  est l'opérateur de spin  $\underline{S}$ , avec

$$\underline{S} = \vec{\sigma}/2 \quad (5-7)$$

Nous considérons pour simplifier que le gradient de champ électrique est symétrique, c'est-à-dire que  $\eta = 0$ .

Les états s'écrivent alors indifféremment :

$$\begin{aligned} |E_p\rangle &= |m\rangle & |\hat{E}_p\rangle &= |-m\rangle \\ |E_q\rangle &= |m+1\rangle & |\hat{E}_q\rangle &= |-m-1\rangle \end{aligned} \quad (5-6)$$



et l'hamiltonien total du système, y compris la radiofréquence, s'écrit :

$$\underline{H} = \omega_{pq} - \gamma \cdot (\vec{H}' \cdot \vec{S}) \quad \text{où } H' \text{ est un champ radiofréquence fictif du type } H \cos \omega_{pq} \cdot t \quad (5-8)$$

$$\omega_{qp} = 3A \cdot (2m-1) \quad \text{est la valeur d'une transition quadripolaire pure et } \vec{S} \text{ l'opérateur spin fictif } \frac{1}{2}. \quad (5-9)$$

Nous pouvons traiter séparément la transition  $|E_p\rangle \leftrightarrow |\hat{E}_q\rangle$  d'une part et la transition  $|\hat{E}_p\rangle \leftrightarrow |E_q\rangle$  de l'autre. La première transition est décrite par un spin fictif  $\vec{S}'$ , la seconde par le spin fictif  $\vec{S}''$ .

Pour  $\vec{S}'$ , les états  $|E_p\rangle$  et  $|\hat{E}_q\rangle$  sont identifiés aux états propres  $|\frac{1}{2}\rangle$  et  $|\frac{1}{2}\rangle$  de la composante  $\sigma'_w$  de  $\vec{\sigma}'$ . Le champ magnétique fictif  $\vec{H}'$  est la somme d'une composante continue  $\vec{H}'_w$  et d'un champ tournant transversal  $\vec{H}'_1$ .  
Les composantes de  $\vec{H}'$  sont

$$\vec{H}'_w = - \frac{\omega_{pq}}{\gamma} \quad (5-10)$$

$$\text{et } \langle \frac{1}{2} | H'_1 S'_u | -\frac{1}{2} \rangle = H_1 \langle E_p | I_x | \hat{E}_q \rangle \quad (5-11)$$

$$\text{où } H'_1 = b_m \cdot H_1 \quad (5-12)$$

$$\text{La matrice densité s'écrit } \rho = \vec{m}' \cdot \vec{S}' \rightarrow \text{const.} \quad (5-13)$$

où  $m'$  est une aimantation nucléaire qui satisfait l'équation cinétique

$$\frac{d\vec{m}'}{dt} = \gamma \vec{m}' \times \vec{H}' \quad (5-14)$$

La correspondance entre les composantes du moment cinétique  $\underline{I}$  du système et celles du spin fictif  $\vec{\sigma}'$  est :

$$\underline{I}_x = b_m \cdot S'_u \quad \underline{I}_y = b_m \cdot S'_v \quad \underline{I}_z = b_m \cdot S'_w \quad (5-15)$$

et les valeurs moyennes sont, en vertu des propriétés de la matrice densité :

$$\langle I_x \rangle = \text{Tr} (\rho \cdot \underline{I}_x) = b_m \cdot m'_u/2 \quad (5-16)$$

$$\langle I_y \rangle = \text{Tr} (\rho \cdot \underline{I}_y) = b_m \cdot m'_v/2 \quad (5-17)$$

$$\langle I_z \rangle = \text{Tr} (\rho \cdot \underline{I}_z) = b_m \cdot m'_w/2 \quad (5-18)$$

La composante  $\vec{M}'$  de l'aimantation macroscopique  $\vec{M} = \vec{M}' + \vec{M}''$  se déduit à partir du mouvement classique de  $\vec{m}'$  décrit par la relation (5-14). L'analyse de la relation (5-14) montre que l'aimantation  $\vec{m}'$ , observée t seconde après une impulsion de très courte durée  $t_\omega$ , a les composantes :

$$m'_u = m'_o \cdot \sin (\gamma H'_1 t_\omega) \cdot \sin \omega_o t \quad (5-19)$$

$$m'_v = m'_o \cdot \sin (\gamma H'_1 t_\omega) \cdot \cos \omega_o t \quad (5-20)$$

$$m'_w = m'_o \cdot \cos (\gamma H'_1 t_\omega) \quad (5-21)$$

$m'_o$ , valeur de  $m'_w$  à  $t = 0$ , est proportionnelle à la différence entre les populations  $D_1$  à l'équilibre thermique des états  $|E_p\rangle$  et  $|\hat{E}_q\rangle$  à  $t < 0$ .

$$D_1 = h\omega_o / ((2I+1)kT) \quad (5-22)$$

Les relations (5-16) à (5-21) permettent d'écrire :

$$M'_x = D_2 \cdot b_m \sin (b_m \gamma H_1 t_\omega) \cdot \sin \omega_{pq} \cdot t \quad (5-23)$$

$$M'_y = D_2 \cdot b_m \sin (b_m \gamma H_1 t_\omega) \cdot \cos \omega_{pq} \cdot t \quad (5-24)$$

$$M'_z = D_2 \cdot \cos (b_m \gamma H_1 t_\omega) \quad (5-25)$$

$$\text{avec } D_2 = N \gamma D_1 \quad (5-26)$$

Le même raisonnement peut être fait pour la composante  $\vec{M}'$  résultant de la transition entre les états  $|\hat{E}_p\rangle \leftrightarrow |\hat{E}_q\rangle$  on trouve

$$M'_{x'} = M'_x \quad M'_{y'} = -M'_y \quad M'_{z'} = -M'_z \quad (5-27)$$

donc au total :

$$M_x(t) = D_2 \cdot b_m \cdot \sin (b_m \gamma H_1 t_\omega) \cdot \sin \omega_{pq} t \quad (5-28)$$

$$M_y(t) = M_z(t) = 0 \quad (5-29)$$

Ainsi, l'existence d'une impulsion radiofréquence selon  $X_p$  crée une aimantation  $M_x(t)$  selon  $X_p$ . Dans une poudre, les orientations sont complètement aléatoires et c'est la composante de  $\vec{H}_1$  qui est perpendiculaire à  $Z_p$  qui donne la contribution à  $M_x(t)$ .

En présence d'une asymétrie  $\eta$  non nulle, la fonction est plus complexe. En 1974-1975, PRATT, RAGHUNATHAN et McDOWELL /7,8/ ont montré que pour un spin 3/2 le signal le long du champ radiofréquence  $H_1$  vaut :

$$M_x(t) = (\alpha/P^2) \cdot \sin P t_\omega \{ 4\eta^2 \cdot \cos^2 \theta + \sin^2 \theta (9 + \eta^2 + 6\eta \cos 2\phi) \} \cdot$$

$$\cdot \{ 4P^2 \cdot \cos^2(P \cdot t_\omega) + (\Delta\omega)^2 \cdot \sin^2 P t_\omega \}^{\frac{1}{2}} \cdot \sin\{\omega_{pq}(t-t_\omega) + \beta\} \quad (5-30)$$

$$M_x(t) = G_1(\alpha, t, P, t_\omega, \eta, \theta, \phi, \Delta\omega) \cdot \sin\{\omega_{pq}(t-t_\omega) + \beta\} \quad (5-31)$$

$$\text{où } \alpha = \omega_1/4 = \gamma H_1/4 \quad (5-32)$$

$$\Delta\omega = \omega - \omega_{pq} \quad \text{où } \omega \text{ est la pulsation d'excitation portée par le pulse.} \quad (5-33)$$

$$t_\omega = \text{durée de l'impulsion radiofréquence} \quad (5-34)$$

$$\theta, \phi = \text{coordonnées polaires de l'orientation du champ radiofréquence par rapport à } \Sigma_p \quad (5-35)$$

$$\beta = \cos^{-1} (U / (U^2 + V^2))^{\frac{1}{2}} \quad (5-36)$$

$$U = \cos(P \cdot t_\omega) \cos((\Delta\omega)t_\omega) + \{(\Delta\omega)/(2P)\} \cdot \sin(P t_\omega) \sin((\Delta\omega) \cdot t_\omega) \quad (5-37)$$

$$V = -\cos(P \cdot t_\omega) \cdot \sin((\Delta\omega)t_\omega) + \{(\Delta\omega)/(2P)\} \cdot \sin(P t_\omega) \cdot \cos((\Delta\omega) \cdot t_\omega) \quad (5-38)$$

$$P = \frac{1}{2} \{ (\Delta\omega)^2 + 4m^2 \}^{\frac{1}{2}} \quad (5-39)$$

$$m = \frac{\alpha}{\sqrt{3\rho}} (4\eta^2 \cdot \cos^2\theta + \sin^2\theta (9 + \eta^2 + 6\eta \cos 2\phi))^{\frac{1}{2}} \quad (5-40)$$

Ainsi, le signal résultant d'un champ radiofréquence dirigé selon les coordonnées polaires  $\theta$  et  $\phi$  dans  $\Sigma_p$  crée une magnétisation qui oscille sinusoïdalement à la fréquence  $\omega_{qp}$  avec la phase  $\beta$ . Son amplitude est une fonction compliquée de  $t_\omega$ ,  $\Delta\omega$ ,  $\eta$ ,  $\theta$  et  $\phi$ . Signalons que cette théorie, qui utilise la procédure de perturbation dépendante du temps, a été perfectionnée par PRATT en 1977 /9/, lequel a utilisé la représentation d'interaction pour dériver la forme analytique de la magnétisation résultante du champ R.F.

Les relations (5-28) et (5-31) ne tiennent pas compte de la relaxation. En réalité,  $M_x(t)$  est une fonction décroissante du temps. Si par exemple cette décroissance est exponentielle, l'aimantation s'écrit :

$$G(t) = M_x(t) \cdot \exp(-t/T) \quad (5-41)$$

où  $T$  est un temps caractéristique qui tient compte de la vitesse avec laquelle le système de spins  $|E_p\rangle$ ,  $|\hat{E}_p\rangle$ ,  $|E_q\rangle$  et  $|\hat{E}_q\rangle$  revient à l'équilibre thermodynamique. En fait, la relaxation n'est pas seule à intervenir; d'une manière générale, on englobe dans  $T$  toutes les interactions qui détruisent d'une manière ou d'une autre l'aimantation  $M_x(t)$ . Généralement, la fonction exponentielle que nous avons ajoutée à (5-30) n'est pas satisfaisante, il faut alors la remplacer par une fonction du type :

- 1) lorentzienne = FT (exponentielle)
- 2) gaussienne = FT (gaussienne)
- 3) Voigt = FT (produit d'une lorentzienne par une gaussienne)

Nous considérons, pour simplifier, que les résultats de cette analyse conservent leur validité pour le cas général d'un gradient de champ électrique asymétrique et/ou en présence d'un champ magnétique constant. Il est théoriquement possible de déterminer ETA, les interactions dipôle-dipôle et les interactions spin-spin par l'étude du signal résultant de l'application de deux (ou plus) impulsions radiofréquence. /6,26,33,34,35,36,37,38/. L'interprétation de tels résultats n'est pas dépourvue d'ambiguïté et, surtout, l'analyse détaillée des spectres résultant d'une simple impulsion  $\pi/2$  (avec ou sans champ magnétique) a, dans cette étude, révélé suffisamment d'informations nouvelles pour se limiter à cet aspect du problème.

Considérons une situation courante : le spectre présente plusieurs raies sur une plage de quelques dizaines de kilohertz. Pour comprendre comment un tel spectre est enregistré avec une seule impulsion, il faut savoir qu'une fonction carrée  $M(t)$  de la variable temps  $t$ , de longueur  $t_\omega$  (durée de l'impulsion) et de hauteur  $h_1$  (intensité du champ magnétique RF) a, pour Transformée de Fourier, une fonction SINC ( $\omega$ ) de la variable pulsation  $\omega$ , centrée en  $\omega = 0$ . Plus  $t_\omega$  est petit, plus la largeur de la fonction SINC augmente. Par exemple, pour  $t_\omega = 10 \mu\text{sec}$ , les quelques centaines de kilohertz que l'on veut analyser au maximum en une fois sont largement couverts par la fonction SINC. Si la fonction carrée  $M(t)$  est multipliée par une sinusoïde de fréquence  $f_1$ , la fonction SINC est centrée sur la pulsation  $\omega_1 = 2\pi f_1$ . Ainsi, un spectre de  $N$  raies situées aux fréquences  $f_1, f_2, \dots, f_N$ , présente une aimantation résultante :

$$G(t) = \sum_{i=1}^N G_i(\alpha, t, P, t_\omega, n, \theta, \phi, \Delta\omega) \cdot \sin((2\pi f_i(t-t_\omega) + \beta_i) \cdot B_i(T, t)) \quad (5-42)$$

$\beta_i$  est la phase de la raie  $i$  et  $B_i(T, t)$  la fonction qui caractérise d'une manière globale les phénomènes de relaxation, de défauts cristallins, d'impuretés, etc. et qui, en participant à la défocalisation et à la diminution des aimantations induites à la fréquence  $f_i$ , donne à la raie sa forme et sa largeur.

Le signal temporel  $G(t)$  est accumulé plusieurs fois en mémoire d'ordinateur (averaging) et est transformé du domaine temporel au domaine fréquentiel par la Transformation de Fourier. Chacune des raies  $i$  sera située dans les parties réelles et imaginaires du spectre à la position  $f_i$  avec la phase  $\beta_i$  et la forme de raie  $F_i(\omega) = FT(B_i(t, T))$ .

Un des intérêts de la méthode à impulsions par rapport

aux méthodes cw est de restituer les raies  $F_1(\omega)$  d'une manière plus propre :

- 1) aucune bande latérale
- 2) après remise en phase  $\beta_1$  de  $F_1(\omega)$  on a la raie "exacte" et non pas une seconde dérivée approximative

L'averaging n'est pas un avantage spécifique à la méthode à impulsions, mais cette technique est indispensable ici, car sans elle, rien de ce qui est fait dans ce travail n'aurait été possible. En effet, très souvent en étude Zeeman, l'enregistrement d'un signal  $G(t)$  unique se distingue peu (souvent pas du tout) du bruit de fond du spectromètre, ce n'est qu'après quelques dizaines d'accumulations qu'il devient décelable et il n'est satisfaisant qu'après quelques milliers, parfois quelques dizaines de milliers d'accumulations.

Il y a deux phénomènes qu'il faut faire intervenir pour expliquer complètement la possibilité d'observation de la résonance quadripolaire :

1) La relaxation qui permet aux populations des différents niveaux quadripolaires d'avoir la répartition de Boltzman en absence de champ radiofréquence et qui permet aux noyaux quadripolaires d'évacuer dans le milieu l'énergie empruntée au champ radiofréquence.

- 2) L'élargissement des raies.



V - 2 LA RELAXATION /1,11,12,13,14,15,30/

Les échanges d'énergie entre le noyau quadripolaire et le milieu s'effectuent essentiellement selon deux mécanismes :

- 1) Les interactions dipôles-dipôles et spin-spin avec les noyaux voisins.
- 2) La fluctuation du gradient de champ électrique à l'endroit du noyau quadripolaire.

Le couplage du moment quadripolaire est nettement plus important que celui du moment magnétique. Nous verrons que les fluctuations du gradient de champ électrique sont capables de créer des transitions entre les niveaux. Le calcul des probabilités de ces transitions (AYANT/11/) donne l'ordre de grandeur du temps de relaxation  $T_1$ .

V - 3 LARGEUR DES RAIES /1,11,12/

La largeur des raies est importante dans cette étude en ce sens qu'elle est déterminante pour la détection des structures fines. En effet, pour une forme de raie donnée, deux raies rapprochées ne sont visibles que dans la mesure où chaque raie individuelle est suffisamment étroite. Il est certes possible d'augmenter la résolution en affinant les raies par un traitement mathématique sur le signal dans l'espace temporel (interférogramme). Cependant, des raies larges correspondent à un interférogramme court, or, les calculs d'augmentation de résolution travaillent essentiellement sur les modulations de la fin de l'interférogramme qui n'existent plus lorsque la raie est large. Il est également possible d'interpôler le spectre en effectuant une Transformation de Fourier sur un nombre plus grand de points pour avoir une information plus détaillée de la structure fine de la raie, mais cette technique est souvent très insuffisante. Une autre

possibilité consiste à ajuster par moindre carré une raie théorique à la raie globale en la considérant comme une somme de N raies différentes, chacune de largeur  $L_i$ , d'intensité  $I_i$ , de facteur de forme  $\Gamma_i$  et de phase  $\theta_i$ . Nous avons à cet effet développé les programmes FORTRAN, FIDFIT et RAIFIT (voir paragraphe X-2-2).

Cependant, ceci n'est possible que lorsque l'on connaît N et la détermination des 4 N paramètres  $L_i$ ,  $I_i$ ,  $\theta_i$ ,  $\Gamma_i$  n'est possible que pour N petit, si l'on veut que ces paramètres soient significatifs (ils deviennent rapidement compétitifs entre eux). Les causes d'élargissement des raies de résonance quadripolaire nucléaire sont multiples et souvent difficiles à évaluer. Nous décrivons, dans les paragraphes 5-3-1 à 5-3-6, les causes les plus importantes.

### V - 3 - 1 EFFET DE MOUVEMENT /16,17,18,19/

Selon un modèle très simple dû à BAYER /16/, l'axe  $Z_p$  oscille autour d'une position d'équilibre  $Z_1$ ; cette petite rotation est décrite par l'angle  $\theta$ . Pour un paramètre d'asymétrie  $\eta = 0$ , les composantes du gradient de champ électrique dans le système d'axe de la molécule valent :

$$V_{xp} = V_{yp} = -eq/2, \quad V_{zp} = eq \quad (5-43)$$

dans le système d'axes du laboratoire les composantes  $V_{ij}$  valent :

$$\begin{aligned} V_{zz} &= eq(1-3\theta^2/2) & V_{xx} &= -eq/2 & V_{yy} &= -eq(1-3\theta^2)/2 \\ V_{yz} &= 3eq\theta/2 & V_{xz} &= V_{xy} = 0 \end{aligned} \quad (5-44)$$

L'hamiltonien s'écrit alors :

$$\underline{H}_Q = \underline{H}_{Q1} + \underline{H}_{Q2} + \underline{H}_{Q3} \quad (5-45)$$

où 
$$\underline{H}_{Q1} = A \{ 3 \underline{I}_z^2 - \underline{I}^2 \} \quad (5-46)$$

$$\underline{H}_{Q2} = A \left\{ -\frac{3\theta^2}{2} (3 \underline{I}_z^2 - \underline{I}^2) - \frac{3\theta^2}{4} (\underline{I}_+^2 + \underline{I}_-^2) + 3\theta (\underline{I}_z \underline{I}_y + \underline{I}_y \underline{I}_z) \right\} \quad (5-47)$$

et la contribution du mouvement d'oscillation à la largeur de la raie est l'hamiltonien aléatoire  $\underline{H}_{Q3}$  :

$$\begin{aligned} \underline{H}_{Q3} = \underline{H}_{Q2} - \bar{\underline{H}}_{Q2} = A \left\{ -\frac{3}{2} (\theta^2 - \bar{\theta}^2) \cdot (3 \underline{I}_z^2 - \underline{I}^2) - \frac{3}{4} (\theta^2 - \bar{\theta}^2) \cdot (\underline{I}_+^2 + \underline{I}_-^2) + \right. \\ \left. + 3 (\theta - \bar{\theta}) \cdot (\underline{I}_z \underline{I}_y + \underline{I}_y \underline{I}_z) \right\} \quad (5-48) \end{aligned}$$

où  $\bar{\theta}$  et  $\bar{\theta}^2$  sont les valeurs moyennes de  $\theta$  et  $\theta^2$ .

Cette relation (5-48) montre que :

- Le premier terme contribue aux éléments diagonaux de  $\underline{H}$ , c'est-à-dire qu'il fait osciller les niveaux d'énergie autour d'une valeur moyenne et par là-même, il élargit les raies mais il ne participe pas à la relaxation.

- Le second terme peut induire des transitions  $|\Delta m| = 2$  entre les niveaux quadripolaires adjacents, il participe aussi bien à la relaxation qu'à l'élargissement.

- Il en est de même du troisième terme avec comme différence, la règle de sélection  $|\Delta m| = 1$ .

V - 3 - 2 ELARGISSEMENT SPIN MILIEU /11,12,1,43/

Le terme "couplage spin milieu" est réservé, dans le cadre de la RQN, au couplage du noyau quadripolaire avec les fluctuations du gradient, le terme de "couplage spin-spin" signifie couplage magnétique direct et indirect avec les spins nucléaires voisins.

Les composantes de Fourier lentes du gradient font varier la fréquence autour d'une valeur moyenne, ce qui se traduit par un élargissement caractérisé par le temps  $T_2'$ .

Les composantes de Fourier aux fréquences  $\omega_{qp}$  étudiées induisent des transitions et limitent la durée de vie des niveaux. L'élargissement qui en résulte est le temps caractéristique  $T_1$  (relaxation).

Les causes de ces deux élargissements sont indépendantes, mais conduisent toutes deux à une forme de Lorentz. La raie de Lorentz qui en résulte est alors caractérisée par un temps  $T_2$  tel que :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2'} \quad (5-49)$$

V - 3 - 3 ELARGISSEMENT SPIN-SPIN /11,12,1/

Les interactions indirectes (isotropes et anisotropes) et dipôles-dipôles entre le noyau quadripolaire étudié et tous les autres noyaux environnants sont des causes d'élargissement absolument différentes de l'élargissement spin milieu. Nous avons affaire à un système quantique qui a un nombre de niveaux augmenté par rapport à l'interaction quadripolaire isolée. En effet, si l'on considère pour simplifier le système à deux niveaux  $E_p$  et  $E_q$ , la présence de  $N$  noyaux de spin  $S_i$  (qui sont suffisamment proches du noyau quadripolaire)

devient un système qui au lieu des quatre états  $|E_p\rangle$ ,  $|E_q\rangle$ ,  $|\hat{E}_p\rangle$  et  $|\hat{E}_q\rangle$  possède Nbl états ou Nbl est

$$Nbl = 4 \cdot (2S_1+1) \cdot (2S_2+1) \dots (2S_N+1) = 4 \cdot \prod_{i=1}^N (2S_i+1)$$

Il faut ainsi résoudre dans le plus simple des cas (celui à deux niveaux) un hamiltonien de dimension Nbl x Nbl, il en résulte Nbl niveaux d'énergie tous ou presque non dégénérés et évidemment le nombre de transitions permises est assez élevé. Si l'on ne fait pas l'approximation du spin fictif et que le spin du noyau quadripolaire est  $S_a$ , le nombre de niveaux est :

$$NB = (2S_a+1) \cdot \sum_{i=1}^N (2S_i+1) = (2S_a+1) \cdot Nbl \quad (5-50)$$

En général, le spectre est une superposition très embrouillée de raies qui, à cause de leur largeur naturelle et parce qu'elles sont trop serrées, ne sont pas séparées mais se présentent sous la forme d'une raie unique élargie. Cette raie présente une forme douée de moments finis (contrairement à celles consécutives à l'effet spin-milieu) et est approximativement du type gaussien. Dans certains cas et pour certains produits, il arrive que la structure fine soit révélée explicitement, il faut alors déterminer la part due à l'effet spin-spin (isotrope ou non) et la part due à l'effet dipôle-dipôle; dans d'autres cas où la structure n'est pas révélée, il est parfois possible de prédire le type de couplage qui prédomine (avec quels noyaux) en adoptant la méthode de traces de VAN VLECK (AYANT, VANVLECK /39,40,41,42,44,45,46,47,11/) à la résonance quadripolaire, à condition évidemment que l'élargissement spin-spin soit prédominant sur l'élargissement spin-milieu.

Lorsque l'on se trouve en présence d'une raie qui présente explicitement une structure fine, il faut alors résoudre l'hamiltonien à NB dimensions, lequel est construit sur les hypothèses qui sont censées expliquer cette structure fine.

Pour résoudre cet hamiltonien on a essentiellement trois possibilités :

1) Une procédure de perturbation.

2) Réduire la matrice hamiltonienne en sous-matrices plus petites en négligeant certains éléments de matrices, en réarrangeant certaines lignes et certaines colonnes et aussi en exploitant la symétrie (théorie des groupes). Chaque sous-matrice peut alors, si elle est assez petite, être résolue analytiquement ou être diagonalisée sur ordinateur.

3) Résoudre l'hamiltonien par diagonalisation sur un ordinateur.

La troisième possibilité a l'avantage sur les deux autres d'être à la fois exacte et généralisable à une situation quelconque. Seule la mémoire disponible de l'ordinateur devient une limite de la méthode. Un programme FORTRAN a été écrit, lequel calcule la matrice hamiltonienne de dimension  $NB \times NB$  et la diagonalise pour un nombre "N" quelconque ("N" est quelconque théoriquement, mais les mémoires d'ordinateur à disposition limitent N) de noyaux quadripolaires (spin variable ou non), en interactions spin-spin (isotrope et anisotrope) et en interactions dipôle-dipôle. Le programme FORTRAN "HAMILE" et ses variantes ont été écrits pour résoudre entre autres le problème dans l'optique de la troisième possibilité. Sa description détaillée est faite plus loin; en résumé on peut dire qu'il effectue les opérations suivantes :

1) Il génère l'hamiltonien  $\underline{H}$  de N noyaux de spin  $S_i$  (quelconque) en tenant compte des couplages quadripolaires  $\underline{H}_{Qi}$ , des interactions dipolaires  $\underline{H}_{Dij}$ , des interactions spin-spin isotropes et anisotropes  $\underline{H}_{ij}$  et des effets Zeeman  $\underline{H}_{Zi}(\theta_i, \phi_i)$

$$\underline{H} = \sum_{i=1}^{NB} (\underline{H}_{Qi} + \underline{H}_{Zi}) + \sum_i \sum_j^{NB} (\underline{H}_{Dij} + \underline{H}_{ij}) \quad (5-51)$$



2) Diagonalisation de l'hamiltonien  $\underline{H}$  de dimension  $NB \times NB$  avec les routines appropriées du "package" fortran EISPACK. On obtient les valeurs propres, les vecteurs propres et les fréquences.

3) Il calcule les probabilités de transitions de toutes les fréquences sur la base des vecteurs propres.

4) Il effectue 1), 2) et 3) pour  $N_1$  position d'une rotation du champ Zeeman  $\underline{H}_0$  autour d'un axe de rotation dont la position est déterminée pour les trois angles d'Euler  $\alpha, \beta, \gamma$ .

5) Représentation graphique des positions et intensités des raies calculées en fonction de la rotation  $\delta$ .



V - 3 - 4 ELARGISSEMENT DU AU CHAMP MAGNETIQUE TERRESTRE

Le champ magnétique terrestre a une intensité de 0.1 à 0.5 gauss suivant les endroits, ce qui, pour le chlore 35 par exemple, correspond à un élargissement Zeeman inférieur à 300 Hz. La résolution du système d'acquisition de données est de l'ordre de 25 Hz. Le champ terrestre peut donc fausser les mesures d'une structure fine. Une grande bobine (diamètre ~ un mètre) branchée sur une alimentation de courant stabilisé, réduit ce champ à une valeur proche de zéro.

V - 3 - 5 ELARGISSEMENT DU A DES EFFETS ELECTRIQUES  
STATIQUES

Les dislocations et/ou les contraintes dans les cristaux ou les grains de poudre élargissent les raies RQN. En fait, toute atteinte à l'homogénéité de l'échantillon modifie la valeur locale du gradient de champ électrique. Parmi les contraintes mécaniques, on peut citer celles dues à des chocs thermiques ou à différents processus de refroidissement. Des variations de largeur par un facteur deux ont été observées suivant la méthode de refroidissement /1/. Les impuretés perturbent également le réseau cristallin, les effets sont un déplacement et un élargissement de la raie, en même temps qu'une diminution de son intensité. Les ordres de grandeur de ces différents effets sont difficiles à analyser quantitativement.

Les vibrations du système cristallin intervenant à plusieurs stades des phénomènes d'élargissement de la raie RQN, il faut aussi considérer le fait que ces vibrations sont sensibles à des facteurs tels que la température, la pression et les ondes acoustiques. Le cas de la température, qui est largement étudiée en RQN, est présenté au paragraphe V-4.

V - 3 - 6    AUTRE EFFET D'ELARGISSEMENT

La présence dans une molécule de noyaux ayant des isotopes différents de forte abondance, nous amène à considérer les différentes vibrations de la molécule en fonction de chaque isotope particulier. Le noyau quadripolaire étudié subit un gradient de champ électrique moyen qui varie suivant le mélange isotopique de la molécule. Cette variation est d'autant plus forte que le ou les noyaux responsables de ces variations isotopiques sont plus rapprochés du noyau quadripolaire étudié. Ce phénomène donne naissance à une structure fine de la raie RQN que l'on peut, dans certains cas, révéler lors des expériences de RQN pulsé. C'est le cas pour les chlorures des molécules de  $\text{BCl}_3$ , de  $\text{SbCl}_3$  et de  $\text{GaCl}_3$ . Nous donnerons plus loin le détail des résultats expérimentaux ainsi obtenus pour les deux dernières molécules.

V - 4 EFFET DE TEMPERATURE /11,16,17,18,20,21,22,23,24,25,  
26,31/

La relation (45) qui permet, sur la base d'un modèle très simple, de discuter de l'effet spin-spin, est en fait un cas particulier dérivé d'un modèle plus général dans lequel les composantes du gradient valent :

$$\begin{aligned}
 V_{xx} &= (1-\theta_{yp}^2-\theta_{zp}^2) \cdot V_{xp} + \theta_{zp}^2 \cdot V_{yp} + \theta_{yp}^2 \cdot V_{zp} \\
 V_{yy} &= \theta_{zp}^2 \cdot V_{xp} + (1-\theta_{xp}^2-\theta_{yp}^2) \cdot V_{yp} + \theta_{xp}^2 \cdot V_{zp} \\
 V_{zz} &= \theta_{yp}^2 \cdot V_{xp} + \theta_{xp}^2 \cdot V_{yp} + (1-\theta_{xp}^2-\theta_{yp}^2) \cdot V_{zp} \\
 V_{xy} &= \theta_{zp} \cdot V_{xp} + (\theta_{xp} \theta_{yp} - \theta_{zp}) \cdot V_{yp} - \theta_{xp} \theta_{yp} \cdot V_{zp} \\
 V_{yz} &= -\theta_{yp} \theta_{zp} V_{xp} + \theta_{xp} V_{yp} + (\theta_{yp} \theta_{zp} - \theta_{xp}) \cdot V_{zp} \\
 V_{xz} &= -\theta_{yp} V_{xp} - \theta_{xp} \theta_{zp} V_{yp} + (\theta_{xp} \theta_{zp} + \theta_{yp}) \cdot V_{zp}
 \end{aligned}
 \tag{5-52}$$

où  $\theta_{xp}$ ,  $\theta_{yp}$  et  $\theta_{zp}$  sont de petites rotations autour des axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique non perturbé et les  $V_{ij}$  sont les composantes du tenseur perturbé exprimées dans le système d'axe du laboratoire. La fréquence quadripolaire observée est donc donnée par la moyenne de cette expression sur les déplacements angulaires provoqués par les vibrations du cristal. Etant donné que les amplitudes des vibrations sont dépendantes de la température, en général elles diminuent lorsque la température diminue, il apparaît clairement que la largeur des raies, ainsi que la fréquence quadripolaire, vont varier avec la température.

Une diminution de la température provoque en général une augmentation de la fréquence RQN et une diminution de la largeur de raie apparente. BAYER /16/, KUSHIDA /17,18/ et WANG /31/ ont exprimé quantitativement cette variation de la fréquence RQN. Ils ont supposé que les vibrations de torsion autour des trois axes  $X_p$ ,  $Y_p$  et  $Z_p$  peuvent être remplacées par un oscillateur harmonique, ainsi la valeur moyenne de l'angle de rotation vaut :

$$\langle \theta_i^2 \rangle = \pi \left\{ \frac{1}{2} + 1/(\exp(-\hbar\omega_i/kT) - 1) \right\} / A_i \omega_i \quad (5-53)$$

avec  $\omega_i$  = fréquence de l'oscillation  
 $A_i$  = moment d'inertie du système  
 $T$  = température absolue

Pour des fréquences d'oscillation  $\omega < kT/h$ , la relation (5-53) permet d'écrire pour la fréquence RQN  $\omega_{qp}(T)$  :

$$\omega_{qp}(T) = \omega_{qp} (1 + bT + c/T)$$

$$\text{où} \quad b = -\frac{3}{3} \cdot k \sum_{i=1}^M A_i / \omega_i^2$$

$$c = -\frac{\hbar^2}{8k} \sum_{i=1}^M A_i$$

La variation de  $\omega_{qp}(T)$  peut aller jusqu'à quelques kiloherz par degré; il apparaît clairement que l'étude quantitative de la structure fine des raies RQN n'est possible que si l'échantillon est stabilisé en température avec une précision de quelques centièmes de degrés.

REMARQUE :

1) Le modèle de BAYER développé par KUSHIDA et WANG (BKW) n'est vraiment convenable que pour les cristaux moléculaires, alors que pour les composés ioniques, un autre modèle développé par VAN KRANENDONK est mieux adapté.

2) Récemment, SCHEMPP et SILVA /27,28,29/ ont complété le modèle BKW pour les basses températures ( $< 35^{\circ}\text{K}$ ). A ces températures, un grand nombre de solides présentent, d'une manière dominante, une dépendance en  $T^4$ . Ils suggèrent pour la variation de la fréquence en fonction de la température la relation :

$$\Delta\nu = A_0 + AT^4 \cdot \frac{J(x_D)}{J(\infty)} + \frac{1}{N} \cdot \sum_{Lq} B_L(q) \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\omega_q}{kT}} - 1}$$

$$\text{où } J(x_D) = \int_0^{x_D} x^3 (e^x - 1)^{-1} dx \quad x_D = T_D/T$$

$$J(\infty) = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} \approx 6.5$$

$T_D$  = température de Debye       $T$  = température absolue

$N$  = nombre de cellules unités dans le solide

$L$  correspond aux contributions acoustiques

$q$  et  $\omega_q$  ont la signification suivante : la vitesse du noyau, dans son mouvement d'oscillation, est donnée par

$$v = \dot{U} = \sum_q \omega_q U_q$$

où  $U_q$  est la composante de Fourier de  $U$ , elle a  $2\pi/q$  pour longueur d'onde et  $\omega_q$  pour fréquence.

Le terme  $AT^4 J(x_D)/J(\infty)$  correspond aux oscillations forcées induites par les phonons acoustiques sur toutes les coordonnées du système.

## V - 5 EFFET GLOBAL

La raie globale résultant de la somme de toutes ces contributions est un signal fort complexe et très délicat à analyser. Il y a un point sur lequel on peut être tout à fait formel : la demi-largeur de la raie apparente, consécutive à une décroissance libre ne représente aucun des temps de relaxation spin-spin ou spin-milieu, mais la somme des temps caractéristiques de chaque contribution représentée très empiriquement par :

$$\frac{1}{T_2^*} = \sum_{i=1}^k \frac{1}{T_i}$$

où  $T_2^*$  est le temps de relaxation apparent et  $k$  le nombre des contributions à la largeur totale. Du point de vue expérimental, nous chercherons les conditions qui rendent  $T_2^*$  aussi grand que possible.

### CONCLUSION :

Il ressort de cette description des principales causes de l'élargissement des raies que l'étude de la largeur et de la forme des raies est un problème compliqué en raison de la difficulté d'attribuer un élargissement à un effet plutôt qu'à un autre. Pour l'étude des structures fines à laquelle ce travail se rapporte, ces différentes causes nous ont conduits, dans la mesure du possible, à travailler sur des produits aussi purs que possible et sous forme monocristalline, les raisons en sont les suivantes :

- Une grande pureté du produit donne des raies plus étroites et plus intenses.
- La formation de monocristaux par la méthode de la fusion de zone a la propriété de purifier le produit. D'autre part, le nombre de contraintes mécaniques est très fortement diminué et les chocs thermiques quasi inexistants puisqu'on adopte une technique de refroidissement très lente.

L'expérience montre à l'évidence une considérable diminution de la largeur de la raie et permet ainsi d'observer certaines structures fines.

Il y a parmi les opérations d'action directe sur les échantillons monocristallins, une possibilité supplémentaire d'affinement des raies : le refroidissement de l'échantillon à la température de l'azote liquide ou mieux de l'hélium liquide. Cependant, ce procédé est dangereux dans le sens que les gros monocristaux ( $1 \text{ cm}^3$ ) présentent un fort risque de rupture lors d'un refroidissement vers ces basses températures; l'échantillon pourrait alors se présenter sous forme de mâcles, ou pire de poudre, il n'offrirait plus la possibilité d'une étude Zeeman et rendrait douteuse une éventuelle amélioration de la structure fine. Il faut également remarquer que les changements de phase peuvent détruire la structure monocristalline de l'échantillon. Cependant, dans son principe, le procédé est réalisable pour certains produits, il faut surtout apporter un soin tout particulier à la technique de refroidissement qui doit être très lente, homogène, régulière et n'apporter ainsi ni chocs thermiques, ni contraintes mécaniques. Une telle technique de refroidissement est également profitable pour l'affinement des raies sur les poudres.

- L'étude RQN avec perturbation Zeeman clarifie la structure et la révèle mieux que lors de l'étude RQN simple. L'explication de ce phénomène est plus phénoménologique si l'on considère le problème du point de vue de la théorie des perturbations. En effet, chacun des deux niveaux adjacents doublement dégénérés  $E_p$  et  $E_q$  du noyau isolé prennent, sous l'effet des moments magnétiques des noyaux voisins, l'apparence de deux véritables "peignes" de  $N_e$  niveaux d'énergie chacun. L'application du champ magnétique va alors simplifier ces peignes en les divisant en deux peignes de  $N_e/2$



niveaux.

Ainsi, le groupe unique de  $N_f$  fréquences se divise en quatre groupes de  $N_f/4$  fréquences. Les calculs exacts montrent que la simplification est effective. Les mêmes considérations sont valables pour les deux basses fréquences Zeeman.

REFERENCES CHAPITRE V

---

- /1/ DAS T.P., HAHN E.L.,  
Nuclear Quadrupole Resonance spectroscopy, Academic Press  
(1958)
- /2/ DAS T.P., SAHA A.K., ROY D.K.  
Proc. Roy. Soc. (London) A227, 407-21 (1955)
- /3/ DAS T.P., SAHA A.K.  
Physical Review, 98 (2) 516-24 (1955)
- /4/ DAS T.P., ROY D.K.  
Proceed. Roy. Soc. (London) A231, 244-50
- /5/ BLOOM M., HAHN E.L. HERZOG B.  
Phys. Rev. 97(6) 1699 (1955)
- /6/ CONLEY Stutz, LI M.Z.  
J.M.R. 25 95-100 (1977)
- /7/ PRATT J.C., RAGHUNATHAN P., McDOWELL C.A.  
J. Chem. Phys. 61 (3) 1016 (1974)
- /8/ PRATT J.C., RAGHUNATHAN P., McDOWELL C.A.  
J.N.R. 20, 313-27 (1975)
- /9/ PRATT J.C.  
Molecular Physics, 34 (2) 539-55 (1977)
- /10/ ABRAGAM A.  
Les principes du magnétisme nucléaire, P.U.F. (1961)
- /11/ AYANT Y.  
Thèse ; Annalles de physique, 10, 487-532 (1955)
- /12/ LURCAT F.  
Thèse ; Annalles de physique III, 339-76 (1958)
- /13/ VanKRAENENDONK J., WALKER M.B.  
Physical Rev. Letters, 18 (17) 701-703 (1967)
- /14/ VanKRAENENDONK J., WALKER M.B.  
Can. J. Phys. 46 2441-61 (1968)

- /15/ VanKRANENDONK J.,  
Physica, 20 781-800 ) (1954)
- /16/ BAYER H.  
Zeitschrift für Physik, 130S, 227-38 (1951)
- /17/ KUSHIDA T.  
J. Science Hiroshima Univ. Ser. A 19 (2) 327-67 (1955)
- /18/ KUSHIDA T., BENEDEK G.B., BLOEMBERGEN N.  
Phys. Rev. 104 (5) 1364-77 (1956)
- /19/ LUCKEN E.A.C.  
Nuclear quadropole coupling constants, Academic Press  
(1960)
- /20/ HIRAI A.  
J. Phys. Soc. Jap., 15, 201-2 (1960)
- /21/ HIRAI A..  
Memoirs of the College of Science, University of Kyoto,  
Ser. A, 29 (3) 257-66 (1961)
- /22/ CHIHARA H., NAKAMURA N., OKUMO H.  
J. Phys. Soc. Jap. 37 (5), 1385-92 (1974)
- /23/ SADA G., CHIHARA H.  
J. Phys. Soc. Jap., 36 (4) 954-8 (1974)
- /24/ WOESSNER D.E., GUTOWSKY H.S.,  
J. Chem. Phys. 27 (5) 1072-4 (1957)
- /25/ WOESSNER D.E., GUTOWSKY H.S.  
J. Chem. Phys. 39 (3) 440-56 (1963)
- /26/ BROOKEMAN J.R., CANEPA P.C. JESSUP R.E., SCOTT T.A.,  
J.M.R. 6, 261-4 (1972)
- /27/ SILVA P.R.P.  
J. Chem. Phys., 58 (6) 2435-7 (1973)
- /28/ SCHEMPPE E., SILVA P.R.P.,  
Phys. Rev. B7 (7) 2983-6 (1973)
- /29/ SCHEMPPE E.  
J. Chem. Phys. , 58 (11) 5116-9 (1973)

- /30/ DREYFUS B.  
Thèse, Annales de Phys. 683-738 (1956)
- /31/ WANG. T.C., P  
Phys. Rev., 99, 566 (1955)
- /32/ COHEN-TANNOUDJI C., BIU B., LALOE F.  
Mécanique quantique, Tome I,II, Hermann (1973)
- /33/ AINBINDER N.E., GRESHIHKIN V.S., GORDEEV A.D., OSIPENK  
Soviet Phys. - Solid State - 10 (7) 1592-4 (1969)
- /34/ BROOKEMAN J.R., CANEPA P.C., DeREGGI A.S.  
Physics letter, 39A (5) 415-16 (1972)
- /35/ AINBINDER N.E., GACHEGOV YU N., GORDEW A.D.  
Izv. Vyss. Ucheb. 19, 974
- /36/ GRECHISHKIN V.S., AINBINDER N.E., GUSHKIN S.I., SHISHKIN V.  
Soviet Physics JETP, 28 (3) 407-9 (1968)
- /3 / GRECHISHKIN V.S., GUSHKIN S.I., SHISHKIN V.A.  
JETP Lett., 7, 44 (1968)
- /38/ IRELAND P.S., BROWN T.L.  
J.N.R. 20, 300-12 (1975)
- /39/ VANVLECK J.H.  
Physical Review, 74 (9) 1168-1183 (1948)
- /40/ ABRAGAM A., KAMBE K.  
Physical Review, 91 (4) 894-897 (1953)
- /41/ AYANT Y.  
Compte Rendu Acad. Sc. 233, 949-51 (1951)
- /42/ AYANT Y., BUYLE-BODIN M.  
Compte Rendu, Acad. Sc. 236, 800-2 (1953)
- /43/ AYANT Y.  
Compte Rendu, Acad. Sc. 236, 1553-5 (1953)
- /44/ AYANT Y.,  
Compte Rendu, Acad. Sc. 236, 2232-4 (1953)
- /45/ KANO K.  
J. Phys. Soc. Jap. 13 (9) 975-8 (1958)
- /46/ CHOY W.T.P.  
J. Chem. Phys. 46 (5) 1578-9 (1967)
- /47/ GRIGOLINI P.  
J. Chem. Phys., 56 (12) 5930-3 (1972)

## VI - ANALYSE DES STRUCTURES FINES DES RAIES D'ORIGINE MAGNETIQUE

Parmi les interactions électriques et magnétiques qui agissent sur le noyau étudié, les interactions magnétiques du type dipôle-dipôle (directe) et spin-spin (indirecte, via les électrons) entre le spin étudié et le ou les spins voisins sont celles qui ont l'ordre de grandeur le plus élevé en-dessous de  $H_Q$  et  $H_Z$ . Ce sont elles qu'il faut considérer dans l'hamiltonien pour tenir compte de la structure fine exhibée par certaines raies. Nous ne tiendrons pas compte ici des effets tels que impuretés du réseau, dislocations, effets d'ordre-désordre, mouvements vibrationnels de tout ou partie de la molécule. Un autre effet important peut intervenir dans la structure fine visible des raies, c'est l'effet isotopique qui sera discuté dans un autre chapitre.

### VI - 1 INTERACTION DIPOLAIRE ENTRE DEUX NOYAUX /1,2,3/

L'interaction dipolaire entre les moments magnétiques des deux noyaux i et j est donnée par la relation /1,2/ :

$$H_{Dij} = \gamma_i \gamma_j \cdot \left\{ \frac{\underline{I}_i \cdot \underline{I}_j}{r^3} - \frac{3(\underline{I}_i \cdot \underline{r})(\underline{I}_j \cdot \underline{r})}{r^5} \right\} \quad (6-1)$$

où r est la distance séparant les deux noyaux i et j de rapport gyromagnétique  $\gamma_i$  et  $\gamma_j$  respectivement.

En développant les différents termes dans un système cartésien x, y, z, on obtient :

$$\underline{I}_i \cdot \underline{I}_j = \underline{I}_{ix} \cdot \underline{I}_{jx} + \underline{I}_{iy} \cdot \underline{I}_{jy} + \underline{I}_{iz} \cdot \underline{I}_{jz} \quad (6-2)$$

$$\underline{I}_i \cdot \underline{r} = \underline{I}_{ix} \cdot x + \underline{I}_{iy} \cdot y + \underline{I}_{iz} \cdot z \quad (6-3)$$

$$\underline{I}_j \cdot \underline{r} = \underline{I}_{jx} \cdot x + \underline{I}_{jy} \cdot y + \underline{I}_{jz} \cdot z \quad (6-4)$$

Ainsi la relation (1) peut s'écrire :

$$\begin{aligned} H_{Dij} = \frac{\gamma_i \gamma_j}{r^5} \cdot \{ \underline{I}_{ix} \underline{I}_{jx} (\underline{r}^2 - 3\underline{x}^2) + \underline{I}_{iy} \underline{I}_{jy} (\underline{r}^2 - 3\underline{y}^2) \\ + \underline{I}_{iz} \underline{I}_{jz} (\underline{r}^2 - 3\underline{z}^2) - (\underline{I}_{ix} \underline{I}_{jy} + \underline{I}_{iy} \underline{I}_{jx}) 3\underline{xy} \\ - (\underline{I}_{iy} \underline{I}_{jz} + \underline{I}_{iz} \underline{I}_{jy}) 3\underline{yz} - (\underline{I}_{iz} \underline{I}_{jx} + \underline{I}_{ix} \underline{I}_{jz}) 3\underline{zx} \} \end{aligned} \quad (6-5)$$

ce qui peut se mettre sous la forme :

$$H_{Dij} = \gamma_i \gamma_j \cdot \underline{I}_i \underline{D}_{ij} \underline{I}_j$$

où  $\underline{I}_i = (\underline{I}_{ix}, \underline{I}_{iy}, \underline{I}_{iz})$  et  $\underline{I}_j = \begin{bmatrix} \underline{I}_{jx} \\ \underline{I}_{jy} \\ \underline{I}_{jz} \end{bmatrix}$  (6-6)

$$\text{et } \underline{D}_{ij} = \frac{3}{r^5} \cdot \begin{bmatrix} (-\underline{x}^2 + \frac{1}{3}r^2) - \underline{xy} & & -\underline{xz} \\ -\underline{xv} & (-\underline{y}^2 + \frac{1}{3}r^2) & -\underline{yz} \\ -\underline{xz} & -\underline{yz} & (-\underline{z}^2 + \frac{1}{3}r^2) \end{bmatrix} \quad (6-8)$$

$\underline{D}_{ij}$  est le tenseur de couplage magnétique dipolaire entre les noyaux i et j. C'est un tenseur symétrique à trace nulle, c'est-à-dire que l'effet n'est visible qu'en phase solide, ce qui est le cas en RQN.

## -2 Interaction spin-spin ou indirecte, ou d'échange/1,3/

Cette interaction magnétique entre deux noyaux  $i$  et  $j$  trouve son origine dans l'interaction magnétique des deux noyaux avec les électrons qui participent à la liaison "entre"  $i$  et  $j$ . Cette interaction a lieu aussi bien entre des atomes directement liés, qu'entre des atomes liés par l'intermédiaire d'autres atomes, avec cependant le fait que cette interaction diminue en même temps qu'augmente le nombre d'atomes intermédiaires. Cette interaction peut être isotrope et/ou anisotrope et nous pouvons l'écrire :

$$\underline{H}_{ss} = J_{ij} \underline{I}_i \underline{I}_j + \underline{I}_i \underline{D}_{jij} \underline{I}_j \quad (6-9)$$

où  $J_{ij}$  est une constante appelée constante de couplage entre les noyaux, elle exprime l'intensité de l'interaction spin-spin isotrope.

$\underline{D}_{jij}$  est la contribution anisotrope de l'interaction indirecte entre les moments magnétiques  $\mu_i$  et  $\mu_j$ . Elle est représentée par un tenseur symétrique à trace nulle.

## -3 Aspects généraux des tenseurs quadripolaires, dipolaires et spin-spin.

Dans l'espace cartésien les tenseurs quadripolaires  $\underline{Q}$ , dipolaires  $\underline{D}_{ij}$  et spin-spin  $\underline{D}_{jij}$  sont de dimension  $(3 \times 3)$ , symétriques et à trace nulle. Pour généraliser notons  $\underline{P}$  l'un quelconque de ces trois tenseurs, on a les conditions :

$$P_{mn} = P_{nm} \quad (6-10)$$

$$\text{et} \quad P_{xx} + P_{yy} + P_{zz} = 0 \quad (6-11)$$

$x, y, z$  sont trois axes orthonormaux arbitraires.



L'hamiltonien d'interaction est donné par :

$$\underline{H}_P = \underline{I}_i \underline{P} \underline{I}_j \quad (6-12)$$

En développant, on obtient :

$$\underline{H}_P = \frac{1}{2} (P_{XX} - P_{YY}) (\underline{I}_{ix} \underline{I}_{jx} - \underline{I}_{iy} \underline{I}_{jy}) + \frac{1}{2} P_{ZZ} \{ 3 \underline{I}_{iz} \underline{I}_{jz} - C(C+1) \} \quad (6-13)$$

$$+ P_{XY} (\underline{I}_{ix} \underline{I}_{jy} + \underline{I}_{iy} \underline{I}_{jx}) + P_{YZ} (\underline{I}_{iy} \underline{I}_{jz} + \underline{I}_{iz} \underline{I}_{jy}) + P_{XZ} (\underline{I}_{iz} \underline{I}_{jx} + \underline{I}_{ix} \underline{I}_{jz})$$

$$\text{où } C(C+1) \leftrightarrow \underline{I}_{ix} \underline{I}_{jx} + \underline{I}_{iy} \underline{I}_{jy} + \underline{I}_{iz} \underline{I}_{jz} \quad (6-14)$$

$$\text{où } \underline{I}_i = \underline{I}_j \text{ pour } Q$$

$$\underline{I}_i \neq \underline{I}_j \text{ pour } D_{ij} \text{ et } D_{Jij} \quad (6-15)$$

Il existe un système d'axes particuliers (X,Y,Z) pour lequel  $\underline{P}(x,y,z)$  devient symétrique, en utilisant la matrice de rotation d'Euler  $R(\alpha, \beta, \gamma)$  appropriée, on obtient :

$$R^{-1} \underline{P}(x,y,z) R = \underline{P}(X,Y,Z) \quad (6-16)$$

$$\text{avec } \underline{P}(X,Y,Z) = \begin{bmatrix} P_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & P_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & P_{ZZ} \end{bmatrix} \quad (6-17)$$

$$\text{Si on définit : } M = 3P_{ZZ}/2 = -3(P_{XX} + P_{YY})/2 \quad (6-18)$$

$$(6-19) \text{ et } N = (P_{XX} - P_{YY})/2 \text{ caractérise l'asymétrie de l'interaction dans le plan XY}$$

On peut écrire  $P_{XX} = -M/3 + N$  (6-20)

$P_{YY} = -M/3 - N$  (6-21)

$P_{ZZ} = 2M/3$  (6-22)

Il est d'usage de choisir les axes X,Y,Z de telle manière que :

$|P_{ZZ}| \geq |P_{YY}| \geq |P_{XX}|$  (6-23)

et puisque la trace est nulle

$P_{ZZ} = - (P_{XX} + P_{YY})$  (6-24)

$|P_{ZZ}| = |P_{XX}| + |P_{YY}|$  (6-25)

On définit l'asymétrie de cette interaction tensorielle par :

$\eta_p = \frac{3N}{M} = \frac{P_{XX} - P_{YY}}{P_{ZZ}}$  (6-26)

On voit immédiatement que

$0 \leq \eta_p \leq 1$  (6-27)

et l'hamiltonien se simplifie

$\underline{H}_p = \frac{M}{3} \cdot \{3 \underline{I}_{-iZ} \underline{I}_{-jZ} - C(C+1)\} + N \cdot (\underline{I}_{-iX} \underline{I}_{-jX} - \underline{I}_{-iY} \underline{I}_{-jY})$  (6-28)

$\underline{H}_p = \frac{M}{3} \cdot \{3 \underline{I}_{-iZ} \underline{I}_{-jZ} - C(C+1) + \eta \cdot (\underline{I}_{-iX} \underline{I}_{-jX} - \underline{I}_{-iY} \underline{I}_{-jY})\}$

Nous pouvons maintenant reconsidérer les trois interactions quadripolaires, dipolaires et spin-spin.

### VI-3-1 Quadripole

$$\begin{aligned} \underline{P} &\rightarrow \underline{Q} \\ \underline{I}_i &= \underline{I}_j \\ \frac{M}{3} &= A = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \quad I = \text{nb. quantique de spin} \\ \frac{N}{A} &= \eta \end{aligned} \quad (6-29)$$

et l'hamilton s'écrit :

$$\underline{H}_Q = A \left[ 3\underline{I}_Z^2 - I(I+1) + \eta \cdot (\underline{I}_X^2 - \underline{I}_Y^2) \right]$$

### VI-3-2 Dipôle-dipôle

$$\begin{aligned} \underline{P} &\rightarrow \underline{D}_{ij} \\ \underline{I}_i &\neq \underline{I}_j \end{aligned}$$

En posant  $C_1 = 3\gamma_i \gamma_j / r^5$  on a les similitudes

$$\begin{aligned} -M/3 + N &= C_1 \left( -\underline{X}^2 + \frac{1}{3}\underline{r}^2 \right) \\ -M/3 - N &= C_1 \left( -\underline{Y}^2 + \frac{1}{3}\underline{r}^2 \right) \quad N = \frac{-\underline{X}^2 + \underline{Y}^2}{2} \\ 2M/3 &= C_1 \left( -\underline{Z}^2 + \frac{1}{3}\underline{r}^2 \right) \end{aligned} \quad (6-30)$$

où X, Y, Z sont les axes qui diagonalisent  $\underline{D}_{ij}$

### VI-3-3 Spin-spin

$$\begin{aligned} \underline{P} &\rightarrow \underline{D}_{Jij} \\ \underline{I}_i &\neq \underline{I}_j \end{aligned}$$

$$- M/3 + N = K_X$$

$$N = \frac{K_X - K_Y}{2} \quad (6-31)$$

$$- M/3 - N = K_Y$$

$$2 M/3 = K_Z$$

$$\text{avec} \quad |K_X| \leq |K_Y| \leq |K_Z|$$

et l'hamiltonien s'écrit

$$\underline{H}_{D_{Jij}} = K_X \underline{I}_i \underline{I}_j + K_Y \underline{I}_i \underline{I}_j + K_Z \underline{I}_i \underline{I}_j$$

Nous voyons ici que la forme de l'hamiltonien quadripolaire n'est pas spécifique de l'interaction quadripolaire, mais spécifique des interactions dont l'hamiltonien est de la forme  $\underline{I}_i \underline{P} \underline{I}_j$  avec comme exigence que  $\underline{P}$  soit symétrique et à trace nulle.

#### VI - 4 Hamiltonien global en présence d'un champ magnétique

Soit un système constitué de N noyaux ayant chacun le spin  $I_i$ , le rapport gyromagnétique  $\gamma_i$ , le moment magnétique  $\mu_i$ , la constante de couplage quadripolaire  $A_i$ . Appelons  $\underline{D}_{ij}$ ,  $\underline{D}_{Jij}$  et  $\underline{J}_{ij}$  les interactions dipôles-dipôles, spin-spin anisotrope et spin-spin isotrope respectivement entre les noyaux i et j. Les hamiltoniens spécifiques à chaque interaction s'écrivent :

quadripolaire du noyau i

$$\underline{H}_{Q_i} = A_i \underline{I}_i \underline{Q}_i \underline{I}_i = A_i \cdot \underline{I}_i \cdot \begin{bmatrix} -(1-\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -(1+\eta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \underline{I}_i \quad (6-32)$$

Zeeman du noyau i

$$\underline{H}_{Zi} = -\gamma_i \vec{H}_O \cdot \underline{I}_i \quad (6-33)$$

dipôle-dipôle entre les noyaux i et j

$$\underline{H}_{Dij} = \underline{I}_i \underline{D}_{ij} \underline{I}_j = \frac{3\gamma_i\gamma_j}{r^5} \cdot \underline{I}_i \cdot \begin{bmatrix} (-x^2 + \frac{1}{3}r^2) & 0 & 0 \\ 0 & (-y^2 + \frac{1}{3}r^2) & 0 \\ 0 & 0 & (-z^2 + \frac{1}{3}r^2) \end{bmatrix} \cdot \underline{I}_j \quad (6-34)$$

spin-spin anisotrope entre les noyaux i et j

$$\underline{H}_{D_{Jij}} = \underline{I}_i \underline{D}_{Jij} \underline{I}_j \quad (6-35)$$

spin-spin isotrope entre les noyaux i et j

$$\underline{H}_{Jij} = J_{ij} \underline{I}_i \underline{I}_j \quad (6-36)$$

Soit  $R_i (\phi_i \theta_i \psi_i)$  et  $R_H (\phi_H \theta_H \psi_H)$  les matrices de rotation d'Euler qui définissent la rotation du gradient de champ électrique du noyau i pour l'orienter par rapport au système d'axes du laboratoire et la matrice de rotation du champ magnétique  $\vec{H}_O$  respectivement. Selon CORIO /4/, les trois angles d'Euler sont définis comme suit :

- 1) rotation autour de Z d'un angle  $\phi$ , ainsi le système  $(X, Y, Z)$  devient  $(X_1, Y_1, Z)$ .
- 2) rotation autour de  $Y_1$  d'un angle  $\theta$  :  $(X_1, Y_1, Z) \rightarrow (X_2, Y_1, Z_3)$
- 3) rotation autour de  $Z_3$  d'un angle  $\psi$  :  $(X_2, Y_1, Z_3) \rightarrow (X_3, Y_3, Z_3)$

Les angles  $\phi$  et  $\theta$  sont les angles polaires de  $Z_3$  dans  $(X, Y, Z)$  et on a :

$$0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi \leq 2\pi, 0 < \psi < 2\pi \quad (6-37)$$

les rotations 1), 2) et 3) sont représentées par les matrices

$$R_Z(\phi), R_{Y_1}(\theta) \text{ et } R_{Z_3}(\psi) \quad (6-38)$$

la matrice de rotation totale s'écrit

$$R = R(\phi, \theta, \psi) = R_{Z_3}(\psi) \cdot R_{Y_1}(\theta) \cdot R_Z(\phi) \quad (6-39)$$

En abrégéant sinus par S et cosinus par C la matrice R devient :

$$\begin{bmatrix} C\psi C\theta C\phi & -S\psi S\phi & C\psi C\theta S\phi & +S\psi C\phi & -C\psi S\theta \\ -S\psi C\theta C\phi & -C\psi S\phi & -S\psi C\theta S\phi & +C\psi C\phi & S\psi S\theta \\ S\theta C\phi & & S\theta S\phi & & C\theta \end{bmatrix} \quad (6-40)$$

L'hamiltonien global s'écrit :

$$\begin{aligned} \underline{H} = & \sum_{i=1}^N \{A_i \underline{I}_i (R_i Q_i) \underline{I}_i - \gamma_i (R_{H-O}) \underline{I}_i\} + \\ & + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \{ \underline{I}_i D_{ij} \underline{I}_j + \underline{I}_i D_{ji} \underline{I}_j + J_{ij} \underline{I}_i \underline{I}_j \} \end{aligned} \quad (6-41)$$

Ily a différentes manières de développer cet hamiltonien et nous verrons au paragraphe X-3 la procédure générale que nous avons choisie. Donnons ici à titre d'exemple, la technique utilisée pour les interactions quadripolaires et dipolaires. Pour chaque noyau i, le tenseur d'interaction quadripolaire  $Q_i$  est d'abord exprimé dans son système d'axes propres cartésien (celui qui le diagonalise), puis avec la matrice de rotation d'Euler  $R_i(\phi_i, \theta_i, \psi_i)$  appropriée, il est exprimé dans le système d'axes

cartésien  $\Sigma_L$  commun à tous les noyaux. L'hamiltonien résultant

$$\underline{H}_{Qi} = \underline{I}_i \underline{Q}_i \underline{I}_i$$

est ensuite développé :

$$\begin{aligned} \underline{H}_{Qi} &= Q_{ixx} \underline{I}_{ix} \underline{I}_{ix} + Q_{ixy} \underline{I}_{ix} \underline{I}_{iy} + Q_{ixz} \underline{I}_{ix} \underline{I}_{iz} \\ &+ Q_{iyx} \underline{I}_{iy} \underline{I}_{ix} + Q_{iyy} \underline{I}_{iy} \underline{I}_{iy} + Q_{iyz} \underline{I}_{iy} \underline{I}_{iz} \\ &+ Q_{izx} \underline{I}_{iz} \underline{I}_{ix} + Q_{izy} \underline{I}_{iz} \underline{I}_{iy} + Q_{izz} \underline{I}_{iz} \underline{I}_{iz} \\ &= \sum_{m=1}^3 \sum_{n=1}^3 Q_{imn} \underline{I}_{im} \underline{I}_{in} \end{aligned} \quad (6-43)$$

Les matrices représentant les opérateurs  $\underline{I}_{im}$  sont calculées dans l'espace de spin à  $2I_i+1$  dimensions du noyau  $i$  ( $I_i$  étant le spin du noyau  $i$ ) en utilisant les règles habituelles du moment cinétique. Ce n'est qu'après avoir effectué la sommation (43) que l'hamiltonien  $\underline{H}_{Qi}$  est étendu à l'espace  $E_K$  produit de Kroneker de tous les noyaux mis en jeu par l'hamiltonien global /4,5/. La dimension de  $E_K$  est

$$NB = \prod_{i=1}^N (2I_i+1)$$

Dans le cas de l'interaction dipolaire, l'hamiltonien

$$\underline{H}_{Dij} = \underline{I}_i \underline{D}_{ij} \underline{I}_j$$

s'écrit sous forme développée :

$$\underline{H}_{Dij} = \sum_{m=1}^3 \sum_{n=1}^3 \underline{D}_{ijmn} \underline{I}_{im} \underline{I}_{jn} \quad (6-44)$$

Les matrices utilisées pour représenter les opérateurs  $\underline{I}_{im}$  et  $\underline{I}_{jn}$



sont celles de l'espace  $E_K$ , le produit  $I_{im} I_{jn}$  n'est plus alors qu'un simple produit matriciel et la sommation (44) s'effectue dans l'espace  $E_K$ .

En procédant de manière similaire, on peut écrire pour chaque type d'interaction dans  $E_K$  :

interaction quadripolaire

$$\underline{H}_{QK} = \sum_{i=1}^N \underline{H}_{QKi} \quad (6-46)$$

interaction zeeman

$$\underline{H}_{ZK} = \sum_{i=1}^N \underline{H}_{ZKi} \quad (6-47)$$

interaction dipolaire

$$\underline{H}_{DK} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=2}^N \underline{H}_{DKij} \quad (6-48)$$

interaction spin-spin

$$\underline{H}_{DJK} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=2}^N \underline{H}_{DJKij} \text{ et } \underline{H}_{JK} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=2}^N \underline{H}_{JKij} \quad (6-49)$$

Ainsi, l'hamiltonien global  $\underline{H}_{GK}$  dans l'espace global, produit de KRONEKER des espaces de chaque spin est donné par :

$$\underline{H}_{GK} = \sum_{i=1}^N (\underline{H}_{QKi} + \underline{H}_{ZKi}) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=2}^N (\underline{H}_{DKij} + \underline{H}_{DJKij} + \underline{H}_{JKij}) \quad (6-50)$$

$$\underline{H}_{GK} = \underline{H}_{QK} + \underline{H}_{ZK} + \underline{H}_{DK} + \underline{H}_{DJK} + \underline{H}_{JK}$$

La diagonalisation de l'hamiltonien  $\underline{H}_{GK}$  fournit les NB valeurs propres  $E_q$  et vecteurs propres  $|q\rangle$  du système. Il y a donc NBF fréquences de transitions possibles telles que

$$\text{NBF} = \text{NB} \cdot (\text{NB}-1)/2 \quad (6-51)$$

Lors de l'étude d'un spectre RQNZ, chaque raie est analysée séparément sur le spectre, il faut donc choisir, parmi les NBF fréquences données par la diagonalisation de  $\underline{H}_{\text{GK}}$ , celles qui participent à cette raie et à sa structure fine. Pour cela, il y a deux moyens simples de sélection :

- 1) L'analyse au premier ordre du spectre du noyau étudié permet d'effectuer un choix dans l'ensemble des NBF fréquences possibles.
- 2) Le calcul des probabilités de transitions permet d'éliminer les fréquences de moindre importance.

La probabilité de transition  $W_{qr}$  entre deux états  $|q\rangle$  et  $|r\rangle$  est donnée par :

$$W_{qr} \div \sum_{m,n} H_m H_n P_{qr}$$

$$\text{où } P_{qr} = \frac{1}{2} (\langle q | \underline{I}_m | r \rangle \langle r | \underline{I}_n | q \rangle + \langle r | \underline{I}_m | q \rangle \langle q | \underline{I}_n | r \rangle) \quad (6-52)$$

et  $H_m$ ,  $H_n$  sont les composantes du champ radiofréquence selon les directions  $m$  et  $n$  ( $m, n = x, y, z$ ).

REFERENCES STRUCTURES FINES DES RAIES

---

- /1/ ABRAGAM A.  
Les principes du magnétisme nucléaire P.U.F. (1961)
- /2/ CARRINGTON A., McLACHLAN A.B.  
Introduction to magnetic resonance HARPER ROW (1969)
- /3/ SLICHTER C.P.  
Principle of magnetic resonance HARPER ROW (1965)
- /4/ CORIO P.L.  
Structure of High Resolution NMR spectra, Academic Press  
(1966)
- /5/ COHEN-TANNOUDJI C., DIU B., LALOE F.  
Mécanique quantique, HERMAN (1973)

VII COMPARAISON ENTRE LES VALEURS EXPERIMENTALES  
ET THEORIQUES DU PARAMETRE D'ASYMETRIE  
ET DE LA CONSTANCE DE COUPLAGE QUADRIPOLAIRE  $e^2 qQ$

Une interprétation précise du paramètre d'asymétrie  $\eta$  et de la constante de couplage quadripolaire  $e^2 qQ$ , sur la base de la distribution des charges présentes dans une molécule, est un problème difficile. Il est cependant possible d'effectuer des calculs approximatifs dans la mesure où certaines hypothèses simplificatrices sont appliquées. TOWNES et DAILEY /1/ ont été les premiers à introduire certaines approximations pour exprimer les constantes de couplage quadripolaire en termes de liaisons et leur procédé a été appliqué de manière extensive par de très nombreux chercheurs. Leur travail est d'ailleurs à la base de différentes modifications (par exemple /2/).

VII - 1 CALCUL DU TENSEUR DE GRADIENT DE CHAMP ELECTRIQUE  
DANS L'APPROXIMATION LCAO

Pour une molécule donnée, le tenseur de gradient de champ électrique  $\underline{V}^A$  créé à l'endroit du noyau A est donné par l'expression :

$$\underline{V}^A = \sum_i N_i (\underline{v}_i^A) + \sum_{m=1}^{NBNUCL} (\underline{v}^m) \quad (7-1)$$

où 1) l'indice i concerne les orbitales moléculaires  $\psi_i$  occupées.

2)  $(\underline{v}_i^A)$  est le tenseur de EFG créé en A par l'orbitale moléculaire  $\psi_i$  pour un électron.

3)  $N_i$  est le taux d'occupation de l'orbitale  $\psi_i$ .

4)  $(\underline{v}^m)$  est le tenseur de EFG créé en A par les autres charges nucléaires m entourant le noyau A.

Chaque tenseur  $(\underline{v}_i^A)$  est calculé par :

$$(\underline{v}_i^A) = \langle \psi_i | \underline{v}^A | \psi_i \rangle \quad (7-2)$$

où  $\underline{v}^A$  est l'opérateur tensoriel de gradient de champ électrique créé par les charges électroniques à l'endroit du noyau A. La distribution électronique spatiale est donnée par la fonction  $|\psi_i\rangle$  prise en considération.

Les orbitales moléculaires  $\psi_i$  sont choisies comme combinaisons linéaires d'orbitales atomiques  $\phi_j$  (approximation LCAO) :

$$\psi_i = \sum_j C_j^i \phi_j \quad (7-3)$$

en utilisant la relation (2) pour exprimer chaque  $(\underline{v}_i^A)$ , on obtient (en notant  $C_j$  la constante  $C_j^i$ ) :

$$\begin{aligned} (\underline{v}_i^A) = & \sum_j C_j^2 (\underline{v}_{jj}^A) + \sum_{k \neq j} C_k^2 (\underline{v}_{kk}^B) + \sum_{j \neq k} C_j C_k (\underline{v}_{jk}^{A,B}) \\ & + \sum_k \sum_{l \neq j} C_k C_l (\underline{v}_{kl}^{BC}) + \sum_{M=1}^{NBNUCL} (\underline{v}^M) \end{aligned} \quad (7-4)$$

l'indice j indique une orbitale atomique centrée sur l'atome A, alors que les indices k et l sont réservés aux orbitales centrées sur les autres atomes

$$\text{d'une manière générale } (\underline{v}_{jk}^A) = \langle \phi_j | \underline{v}^A | \phi_k \rangle \quad (7-5)$$

Ainsi, l'EFG créé à l'endroit du noyau A par les charges environnantes s'exprime dans l'approximation LCAO comme la somme de cinq contributions (membre de droite de l'équation (4)) qui ont la signification suivante :

- premier terme : contribution des orbitales atomiques de l'atome A.
- deuxième terme : contribution des électrons de coeur des atomes autres que l'atome A.
- troisième terme : contribution des "électrons de recouvrement" entre les orbitales de A et celles des autres atomes.
- quatrième terme : contribution dite des "intégrales à trois centres", elle est due aux électrons de recouvrement entre deux orbitales atomiques appartenant à deux autres atomes B et C différents de A.
- cinquième terme : contribution consécutive aux charges des autres noyaux.

## VII - 2 . FORME DE L'OPERATEUR TENSORIEL DE GRADIENT DE CHAMP ELECTRIQUE

L'application de ce qui est présenté au paragraphe II - 2 permet d'exprimer chaque composante  $V_{jk}$  du gradient de champ électrique de la manière suivante :

$$V_{jk} = - \frac{e(3x_j x_k - r^2 \delta_{jk})}{r^5} \quad (7-6)$$

En suivant ABRAGAM /3/, l'application du théorème de WIGNER-ECKART pour un électron de moment orbital L permet de remplacer la composante tensorielle (6) par l'opérateur équivalent  $\underline{V}_{jk}$  :

$$\underline{V}_{jk} = B \left[ \frac{3}{2} (\underline{L}_j \underline{L}_k + \underline{L}_k \underline{L}_j) - \delta_{jk} L(L+1) \right] \quad (7-7)$$

$$\text{avec } B = 2e \langle 1/r^3 \rangle / ((2L+3) (2L-1)) \quad (7-8)$$

Les valeurs moyennes  $\langle 1/r^3 \rangle$  sont difficiles à apprécier et de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été effectués dans le but de les évaluer.

On trouvera une discussion détaillée de cette question dans les ouvrages de LUCKEN /4/ et de FREEMAN et FRANKEL /5/, ainsi que des valeurs numériques.

### VII - 3 APPROXIMATION DE TOWNES ET DAILEY

L'approximation de TOWNES et DAILEY consiste à simplifier la relation (4) en se basant sur le fait que la dépendance en  $1/r^3$  du gradient de champ électrique affaiblit considérablement les contributions qui ne se trouvent pas dans le voisinage immédiat du noyau quadripolaire étudié. Ainsi, la contribution due aux électrons de coeur des autres noyaux est faible, les recouvrements les plus proches avec les orbitales des autres atomes ne dépassent pas cinq pour cent du total, les intégrales à trois centres un pour cent et la contribution des autres noyaux est négligeable. Ainsi la relation (4) s'écrit :

$$(\underline{v}_i^A) = \sum_j C_j^2 (\underline{v}_{jj}^A) + \sum_j \sum_k C_j C_k (\underline{v}_{jk}^A) \quad (7-9)$$

D'autre part, les couches internes à la couche de valence sont considérées comme n'ayant subi aucune modification en phase solide par rapport à la phase gazeuse, ainsi le facteur de STERNHEIMER /8/ est inchangé.

Pour des électrons p, on peut montrer /1/ à partir de (9) que la constante de couplage quadripolaire  $(e^2_{qQ})^A$  est donnée par :

$$(e^2_{qQ})^A = \alpha \cdot (e^2_{qQ})^A_p \quad (7-10)$$

où  $(e^2_{qQ})^A_p$  est la constante de couplage quadripolaire résultant de l'interaction électrique entre le noyau quadripolaire A et un électron dans l'orbitale p



$$\text{et } \alpha = \sum_i N_i \left[ (C_z^i)^2 - \frac{1}{2} \{ (C_x^i)^2 + (C_y^i)^2 \} \right] \quad (7-11)$$

où les coefficients  $(C_z^i)^2$ ,  $(C_x^i)^2$  et  $(C_y^i)^2$  sont les pondérations des orbitales atomiques  $p_z$ ,  $p_x$  et  $p_y$  respectivement de l'atome A participant à l'orbitale moléculaire  $\psi_i$ .

En faisant l'hypothèse d'une hybridation s et d dans les orbitales liantes du chlore, la grandeur  $\alpha$  prend la forme /1,10/

$$\alpha = (1 - s^2 + d^2 - i - \pi) + i(s^2 - d^2) \quad (7-12)$$

où  $i$  est le caractère ionique et  $\pi$  le caractère  $\pi$  de la liaison entre l'atome de chlore et un autre atome. Les constantes  $s^2$  et  $d^2$  sont les caractères s et d de la liaison entre le chlore et un autre atome.

D'une manière générale, la théorie de TOWNES et DAILEY permet, sur la base d'une hybridation des orbitales atomiques s et p (parfois d) localisées à l'atome étudié, d'avoir de l'information sur le caractère ionique ou de covalence de la liaison, le caractère de double liaison (fonction du paramètre d'asymétrie), le degré d'hybridation et la charge nette sur l'atome étudié. Nous ne donnons pas ici plus d'informations sur ces développements qui peuvent varier de cas en cas et nous renvoyons le lecteur à l'importante littérature qui les présente d'une manière très détaillée /1,4,10, 11/.

#### VII - 4 APPROXIMATION DE COTTON ET HARRIS /2/

COTTON et HARRIS ont dérivé une expression pour la constante de couplage quadripolaire qui est plus générale que celle de TOWNES et DAILEY, en particulier, aucune hybridation n'est assumée. Ils font l'hypothèse que les intégrales à deux centres peuvent être approximées par la relation du type Mulliken /12/ :

$$(v_{jk}^{AB}) = S_{jk} (v_{jj}^A) \quad (7-13)$$

où  $S_{jk}$  est l'intégrale de recouvrement  $\langle \phi_j | \phi_k \rangle$ .

Ils obtiennent alors :

$$(e^2 q Q)^A = \sum_i f_i (e^2 q Q)_{\text{atomique}}^A \quad (7-14)$$

avec

$$f_i = \sum_k N_k \{ (C_k)^2 + C_k^i \sum_{j(>i)} C_k^j S_{ij} \} \quad (7-15)$$

Cette relation se réduit à la relation de TOWNES et DAILEY en posant  $S_{ij} = 0$ .

#### VII - 5 METHODES UTILISEES DANS CE TRAVAIL

Nous nous sommes proposés dans ce travail de développer une technique générale du calcul des constantes de couplage quadripolaire, des paramètres d'asymétrie et des orientations des valeurs principales des gradients de champs électriques par rapport à la géométrie de la molécule. Ces calculs utilisent les simplifications fondamentales de TOWNES et DAILEY et ainsi, seules les orbitales atomiques de la couche de valence de l'atome quadripolaire étudié sont

prises en considération. Les populations électroniques de ces orbitales sont déterminées par différentes méthodes semi-empiriques autocohérentes du calcul des orbitales moléculaires dans l'approximation LCAO. D'une manière générale, seules les orbitales atomiques p et parfois d contribuent d'une manière significative à l'interaction quadripolaire. Dans la mesure où l'on se limiterait à l'influence des seules orbitales p des halogènes, la technique simple de la diagonalisation de la matrice de densité électronique utilisée par KAPLANSKY et WHITEHEAD /13/ est tout à fait appropriée /14, 15/. Le caractère de simplicité de cette méthode résulte de la distribution spatiale particulière des orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  qui n'est pas sans rappeler les trois axes mutuellement orthonormaux d'un système cartésien tridimensionnel. La diagonalisation de la matrice des populations électroniques p fournit les trois populations principales  $n_x = n(\psi_{px})$ ,  $n_y = n(\psi_{py})$  et  $n_z = n(\psi_{pz})$  et les composantes principales du tenseur de couplage quadripolaire sont données par les trois relations circulaires bien connues :

$$q_{xx} = \left[ n_x - \frac{1}{2} \cdot (n_y + n_z) \right] \quad (7-16)$$

$$q_{yy} = \left[ n_y - \frac{1}{2} \cdot (n_x + n_z) \right] \quad (7-17)$$

$$q_{zz} = \left[ n_z - \frac{1}{2} \cdot (n_x + n_y) \right] \quad (7-18)$$

Dans la mesure où l'on désire avoir une méthode générale applicable pour un très grand nombre d'atomes différents et que l'on veut tenir compte des orbitales d, l'approche de KAPLANSKY et WHITEHEAD doit être exploitée d'une manière différente; diagonaliser une matrice de population électronique d'orbitales d n'a pas une interprétation simple dans l'espace tridimensionnel.

Avant de voir le détail de notre méthode, nous présentons dans le paragraphe suivant les méthodes semi-empiriques du calcul des OM que nous avons utilisées, ainsi que les différentes adaptations et modifications qui ont été nécessaires pour rendre général le calcul des interactions quadripolaires. Remarquons dès maintenant que ces méthodes se révéleront sans intérêt pour le calcul des interactions quadripolaires du gallium et de l'antimoine pour la simple raison que les programmes mis à notre disposition ne sont pas paramétrisés pour ces deux noyaux. C'est donc la technique d'hybridation de TOWNES et DAILEY qui leur sera appliquée.

#### VII - 6    CALCUL DES ORBITALES MOLECULAIRES PAR LES METHODES SEMI-EMPIRIQUES

La théorie des orbitales moléculaires (OM) est une méthode puissante de l'étude de la structure électronique des molécules et permet d'effectuer un grand nombre de corrélations avec les résultats expérimentaux de la chimie. Depuis que les ordinateurs de hautes performances sont mis à la disposition des chercheurs, les méthodes semi-empiriques de calcul des orbitales moléculaires se sont considérablement développées et un grand nombre de programmes (généralement en langage FORTRAN) existent à l'heure actuelle. Les différentes méthodes ainsi mises en application se distinguent souvent par une manière particulière de négliger ou d'approximer certaines intégrales et/ou par les critères et la manière de définir les paramétrisations.

Il faut remarquer que la paramétrisation est une opération nécessaire pour que les calculs sur ordinateurs d'OM de molécules volumineuses s'effectuent dans un temps raisonnable. En général, la manière d'effectuer cette paramétrisation dépend du genre de résultats expérimentaux que l'on aimerait corréler avec les résultats des calculs d'OM.

La spécificité des calculs des OM ainsi obtenus doit nous amener à être prudents lorsque l'on désire les corrélérer avec une autre catégorie de résultats expérimentaux. Jusqu'aujourd'hui, aucune méthode n'a été paramétrisée spécifiquement pour le calcul des constantes de couplage quadripolaire et pour l'asymétrie du gradient de champ électrique. Parmi les différentes méthodes existant, nous avons choisi d'adapter et d'utiliser des programmes basés sur les méthodes suivantes :

- IEHT : Iterative extended hückel theory.
- CNDO : complete neglect of differential overlap.
- INDO : Intermediate neglect of differential overlap.
- MINDO : Modified intermediate neglect of differential overlap.

Nous ne donnerons pas ici le détail de ces différentes méthodes semi-empiriques de calcul d'orbitales moléculaires, elles sont généralement enseignées dans le cadre des licences de chimie et des cours de troisième cycle. Nous renvoyons le lecteur aux nombreux ouvrages qui exposent ces méthodes d'une manière approfondie /16,17,18,19,20,21,22,23/.

#### VII - 6 - 1 METHODE : EXTENDED HUCKEL ITERATIVE : IEHT

Le programme IEHT utilisé ici a été développé par BOTREL, DIBART et LISILLOUR /25/. Leur méthode est basée sur la formulation originale de HOFFMAN /26/ mais est d'un intérêt plus général puisqu'elle utilise une base fonctionnelle étendue aux orbitales de valence s, p et d. Le programme calcule de façon systématique les intégrales de recouvrement selon la méthode décrite par RUEDENBERG /27/, il permet alors l'utilisation d'orbitales de valence ns et np jusqu'à  $n=5$  et nd jusqu'à  $n=4$ .

VII - 6 - 2 METHODES CNDO, INDO ET MINDO

La détermination précise des orbitales moléculaires spatiales  $\psi_i$ , dans le cadre d'un système à couches fermées, se fait par la méthode autocohérente de FOCK /36/, cette méthode étant basée sur les travaux de HARTREE /37/. Les orbitales sont appelées orbitales moléculaires self-consistantes ou de Hartree-Fock et sont fonctions propres de l'opérateur de Fock  $\underline{F}$  :

$$\underline{F}\psi_i = E_i\psi_i \quad (7-19)$$

La théorie est développée dans le cadre LCAO, c'est-à-dire que les  $\psi_i$  sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques électroniques :

$$\psi_i = \sum_{\mu}^N C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (7-20)$$

où les  $\phi_{\mu}$  sont, pour les trois méthodes CNDO, INDO et MINDO utilisées dans ce travail, des fonctions de Slater du type :

$$\phi_{\mu} \rightarrow \phi_{Lmn}(\xi, \underline{r}) = (2\xi)^{n+\frac{1}{2}} ((2n)!)^{\frac{1}{2}} \cdot r^{n-1} \exp(-\xi r) \cdot Y_{Lm}(\theta, \phi) \quad (7-21)$$

n, L et m sont les nombres quantiques principal, secondaire et azimuthal,  $\xi$  est un paramètre ajustable appelé exposant de Slater, r est la distance électron-noyau et les  $Y_{Lm}(\theta, \phi)$  sont des harmoniques sphériques caractéristiques des fonctions hydrogénoïdes.

L'approximation LCAO permet d'écrire l'équation aux valeurs propres (19) sous la forme de N équations, appelées équations de Roothaan :



$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad i = 1, \dots, N1 \quad (7-22)$$

$N1 > N$

l'élément de matrice  $S_{\mu\nu}$  est l'intégrale de recouvrement bien connue pour les orbitales  $\phi_{\mu}$  et  $\phi_{\nu}$

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle = \langle \mu | \nu \rangle \quad (7-23)$$

les éléments de matrice  $F_{\mu\nu}$  de l'opérateur de Fock  $\underline{F}$  sont /17/ :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\gamma} P_{\lambda\gamma} |\langle \mu\nu | \lambda\gamma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\gamma \rangle| \quad (7-24)$$

L'élément de matrice  $P_{\lambda\gamma}$  est défini par :

$$P_{\lambda\gamma} = \sum_i^{\text{occ}} C_{\lambda i}^* \cdot C_{\gamma i} \quad (7-25)$$

les termes de la forme  $\langle \mu\nu | \lambda\gamma \rangle$  sont les intégrales d'interaction de répulsion d'un électron dans l'espace  $\phi_{\mu}\phi_{\nu}$  avec un autre électron se trouvant dans l'espace  $\phi_{\lambda}\phi_{\gamma}$ . Ces intégrales sont de la forme

$$\langle \mu\nu | \lambda\gamma \rangle = \int \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \cdot \phi_{\lambda}(2) \cdot \phi_{\gamma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (7-26)$$

L'élément de matrice  $H_{\mu\nu}$  est appelé intégrale de coeur et vaut :

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | \underline{H}^{\text{core}} | \nu \rangle \quad (7-27)$$

l'hamiltonien  $\underline{H}^{\text{core}}$  représente, dans l'approximation de la couche de valence, l'énergie monoélectronique correspondant au mouvement d'un électron dans le champ des noyaux et des électrons de coeur.



La relation (4) est généralement écrite sous la forme matricielle :

$$\underline{F} \underline{C} = \underline{S} \underline{C} \underline{E} \quad (7-28)$$

laquelle est résolue par une méthode itérative /17/.

Cette équation met en jeu l'évaluation d'un très grand nombre d'intégrales, lequel augmente comme  $N^4$  où  $N$  est, selon la relation (20), le nombre d'orbitales atomiques utilisées dans le cadre de l'approximation LCAO. Ces intégrales sont difficiles à évaluer et utilisent un temps d'ordinateur considérable. Pour des molécules comprenant plusieurs carbones et plusieurs chlores par exemple, le temps de calcul devient prohibitif, il est donc nécessaire de négliger certaines intégrales et d'en évaluer d'autres en utilisant une paramétrisation appropriée. C'est justement dans la manière d'évaluer ces intégrales que diffèrent les trois méthodes principales CNDO, INDO et MINDO. La manière d'effectuer les différentes paramétrisations n'est pas discutée ici, disons simplement qu'à l'heure actuelle, il existe un très grand nombre de manières différentes d'évaluer ces intégrales et ainsi plus d'une centaine de paramétrisations différentes ont été "essayées" et publiées /24/. Enumérons les paramétrisations choisies ici pour chaque méthode, avec les références décrivant de manière détaillée chaque paramétrisation ainsi que sa justification.

#### VII - 6 - 3 METHODE CNDO

Trois paramétrisations ont été choisies pour cette méthode :

- a) la paramétrisation CNDO /1 /17,22,23,24,28/

b) la paramétrisation CNDO/2 /17,23,24,28/

c) la paramétrisation CNDO/BW /18,23,24,28/

Les programmes correspondant à ces paramétrisations ont été fournis par le Professeur J. WEBER /30/.

#### VII - 6 - 4 METHODE INDO

La paramétrisation est celle choisie par GALASSO V/31,32/. Nous avons écrit et adapté sur l'UNIVAC 1108 le programme sur la base du "listing" fourni par GALASSO. Ce programme utilise la méthode INDO standard /17/ et la paramétrisation choisie est celle donnée par GALASSO /31/. Il ne calcule que les systèmes à couches fermées (closed-shell) ce qui est parfaitement adapté au calcul des EFG et de  $\eta$ .

#### VII - 6 - 5 METHODE MINDO

Nous avons utilisé la version MINDO3 /33/ de DEWAR /34/ qui a été paramétrisée par l'auteur dans le but de décrire les comportements moléculaires lors des réactions chimiques /35/.

#### VII - 6 - 6 MODIFICATIONS APORTEES A CES DIFFERENTS PROGRAMMES

Aucun de ces cinq programmes n'a été utilisé dans sa version originale, nous leur avons apporté un certain nombre de modifications et d'adaptations qui sont :

A) adaptation du programme sur l'UNIVAC à partir de celui existant pour la CDC ou un autre ordinateur.

B) adjonction de la routine de conversion des coordonnées internes en coordonnées cartésiennes ainsi que d'une routine d'entrée de la géométrie. Cette adjonction s'est révélée nécessaire car les tests ont montré que la sous-routine PROXYZ (conversion coordonnées internes en cartésiennes) utilisée dans certains programmes donnait des résultats erronés pour certaines situations particulières.

C) adjonction d'une routine d'attribution de la valeur et du type de paramètre variable pour les minimalisations de géométrie.

D) adaptation en double précision.

E) extension de la capacité mémoire du programme pour des molécules possédant jusqu'à 100 orbitales moléculaires.

F) adjonction de routines pour sélectionner les sous-matrices de population électronique des orbitales p et d choisies et de routines pour le calcul de la constante quadrupolaire  $e^2qQ$  ainsi que du paramètre d'asymétrie et de l'EFGT consécutifs à la participation de ces orbitales (voir description au paragraphe suivant).

G) accélération du calcul de diagonalisation des matrices en utilisant les routines appropriées du "package" EISPACK. Ceci a pour effet d'accélérer considérablement les calculs.

Les modifications apportées à chaque programme sont :

CNDO/1 : B,E,F,G

CNDO/2 : A,B,C,D,E,F,G

CNDO/BW : A,B,C,D,E,F,G

INDO : A,B,E,F,G

MINDO3 : F

IEHT : B,D,F,G

Les programmes CNDO/2, CNDO/BW et MINDO3 permettent de minimiser la géométrie par rapport à l'énergie minimum, cependant les tests ont montré que dans certains cas les versions CNDO/2 et CNDO/BW donnaient des résultats peu satisfaisants lors de cette minimalisation de géométrie. Le programme IEHT ne permet pas de minimalisation de géométrie mais est conçu de manière à pouvoir calculer les OM pour différentes positions de rotation d'un groupe de la molécule par rapport à un autre.

## VII 7 Contribution des orbitales p et d à l'interaction quadripolaire

Les calculs des constantes de couplages quadripolaires, des paramètres d'asymétries et des orientations des EFGT sont effectués ici sur la base des simplifications suivantes :

1) Seules les populations électroniques des orbitales atomiques p et d de la couche de valence de l'atome quadripolaire étudié sont prises en considération.

2) Les couches internes à la couche de valence sont considérées comme sphériques et ne contribuent pas à l'interaction quadripolaire (on néglige l'effet Sternheimer).

3) Les populations atomiques sont calculées par les méthodes semi-empiriques autocohérentes de calcul des OM et valent :

$$P_{mn} = 2 \sum_i^{\text{occ}} C_m^{i*} \cdot C_n^i \quad (7-29)$$

pour les méthodes CNDO, INDO et MINDO, alors que pour la méthode IEHT, l'analyse de population selon MULLIKEN tient compte du recouvrement entre orbitales atomiques et ainsi, la population de l'orbitale atomique k par exemple s'écrit :

$$P'_{kk} = P_{kk} + \sum_{m \neq k} P_{mk} \cdot s_{mk} \quad (7-30)$$

$$\text{où } s_{mk} = \langle \phi_m | \phi_k \rangle \quad (7-31)$$

Cette formulation de la matrice des populations permet un calcul qui est proche de celui obtenu par la méthode de COTTON et HARRIS, alors que la formulation (29) est apparentée à l'approche de TOWNES et DAILEY. Pour les deux types d'analyse des populations électroniques, nous écrivons les éléments de matrice du "tenseur de constante de couplage quadripolaire" résultant de l'interaction des électrons de valence avec le noyau quadripolaire A par la relation :

$$(e^2 q Q)_{jk}^A = \sum_{m > i} \sum n(\psi_m, \psi_i) \cdot \langle \psi_m | V_{jk} | \psi_i \rangle \cdot e^2 q Q_m^A \quad (7-32)$$

$$j, k = x, y, z$$

avec la restriction que m et i caractérisent le même type d'orbitale atomique (par exemple p, d, f...etc).  $n(\psi_m, \psi_i)$  représente la population de recouvrement entre les orbitales  $\psi_m$  et  $\psi_i$  (calculée selon (29) ou (30)).  $e^2 q Q_m^A$  est la constante de couplage quadripolaire résultant de l'interaction entre un électron dans l'orbitale atomique  $\psi_m$  de la couche de valence et le noyau quadripolaire A (par exemple, pour l'atome de chlore  $^{35}\text{Cl}$ ,  $e^2 q Q_p = 109,7 \text{ MHz}$ ).

Le tenseur cartésien 3x3 défini par les éléments (32) est ensuite diagonalisé; les trois valeurs principales donnent  $(e^2 qQ)^A$  et  $\eta$ , alors que les vecteurs propres donnent les orientations des valeurs principales par rapport à la géométrie de la molécule. Cette méthode de diagonalisation du "tenseur de constante de couplage quadripolaire" se révèle être, dans le cadre des approximations faites précédemment, une méthode générale approximative du calcul de  $e^2 qQ$ ,  $\eta$  et  $\Sigma_p$  et ceci, quel que soit le système d'axes choisi pour la molécule. Cette technique nécessite la connaissance explicite des éléments de matrice  $(e^2 qQ)_{jk}^A$  pour les orbitales atomiques considérées, ici les orbitales p et d.

Il est bien connu que les orbitales atomiques hydrogénoïdes  $\chi_{n,L,m}(\vec{r})$  peuvent être représentées comme le produit d'une fonction radiale  $R_{n,L}(r)$  par une fonction angulaire  $Y_L^m(\theta, \phi)$  ( $\theta$  et  $\phi$  sont les angles polaires de  $\vec{r}$ ) :

$$\chi_{n,L,m}(\vec{r}) = R_{n,L}(r) \cdot Y_L^m(\theta, \phi) \quad (7-33)$$

où les grandeurs  $n, L, m$  sont les nombres quantiques principal, azimutal et magnétique, respectivement. Il est très pratique d'introduire les deux combinaisons linéaires :

$$\chi_{n,L,m}^c(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \chi_{n,L,m}(\vec{r}) + (-1)^m \cdot \chi_{n,L,-m}(\vec{r}) \right] \quad (7-34)$$

$$\chi_{n,L,m}^s(\vec{r}) = \frac{i}{\sqrt{2}} \left[ \chi_{n,L,m}(\vec{r}) - (-1)^m \cdot \chi_{n,L,-m}(\vec{r}) \right] \quad (7-35)$$

### Orbitales p ( $L = 1$ )

Les trois fonctions d'ondes et leur dépendance angulaire DA

sont :

$$|0\rangle = \chi_{n10} = \psi_{npz} \quad DA = \cos\theta \quad (7-36)$$

$$|1\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} (\chi_{n11} + \chi_{n1-1}) = \psi_{npy} \quad DA = \sin\theta \sin\phi \quad (7-37)$$

$$|-1\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{n11} - \chi_{n1-1}) = \psi_{npz} \quad DA = \sin\theta \cos\phi \quad (7-38)$$

les neuf termes de l'EFGT sont donnés par la relation

$$\begin{aligned} V_{jk}^P = & \langle 0 | \underline{V}_{jk} | 0 \rangle + \langle 0 | \underline{V}_{jk} | 1 \rangle + \langle 0 | \underline{V}_{jk} | -1 \rangle + \\ & \langle 1 | \underline{V}_{jk} | 1 \rangle + \langle 1 | \underline{V}_{jk} | -1 \rangle + \langle -1 | \underline{V}_{jk} | -1 \rangle \end{aligned} \quad (7-39)$$

Ce qui donne en unité de B (relation (7-8)) :

$$V_{xx}^P = n(\psi_{npz}) + n(\psi_{npy}) - 2n(\psi_{npx}) \quad (7-40)$$

$$V_{xy}^P = 3 \cdot n(\psi_{npx}, \psi_{npy}) = V_{yx}^P \quad (7-41)$$

$$V_{xz}^P = -3n(\psi_{npz}, \psi_{npx}) = V_{zx}^P \quad (7-42)$$

$$V_{yy}^P = n(\psi_{npz}) + n(\psi_{npx}) - 2n(\psi_{npy}) \quad (7-43)$$

$$V_{yz}^P = -3n(\psi_{npz}, \psi_{npy}) = V_{zy}^P \quad (7-44)$$

$$V_{zz}^P = -2n(\psi_{npz}) + n(\psi_{npx}) + n(\psi_{npy}) \quad (7-45)$$

avec  $n(\psi_{npi}, \psi_{npj})$  = population électronique de recouvrement entre les orbitales atomiques  $\psi_{npi}$  et  $\psi_{npj}$   
 et  $n(\psi_{npi}, \psi_{npi}) = n(\psi_{npi})$  = population électronique de l'orbitale  $\psi_{i}$ .



# Orbitales d (L = 2)

En utilisant les relations (10) et (11), les fonctions d'ondes atomiques hydrogénoïdes s'écrivent :

$$|0\rangle = \chi_{n20} = \psi_{nd}(z^2) \quad DA = 3 \cos^2\theta - 1 \quad (7-46)$$

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{n21} + \chi_{n2-1}) = \psi_{nd}(yz) \quad DA = \sin\theta \cos\theta \sin\phi \quad (7-47)$$

$$|-1\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{n21} - \chi_{n2-1}) = \psi_{nd}(xz) \quad DA = \sin\theta \cos\theta \cos\phi \quad (7-48)$$

$$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{n22} + \chi_{n2-2}) = \psi_{nd}(x^2 - y^2) \quad DA = \sin^2\theta \cos 2\phi \quad (7-49)$$

$$|-2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{n22} - \chi_{n2-2}) = \psi_{nd}(xy) \quad DA = \sin^2\theta \sin 2\phi \quad (7-50)$$

Les neuf termes de l'EFGT sont donnés par la relation :

$$V_{jk}^d = \sum_{m=-2}^{+2} \sum_{n=-2}^{+2} \langle m | V_{jk} | n \rangle \quad (7-51)$$

Soit en unité de B (relation (7-8)) :

$$V_{xx}^d = 3n(\psi_{nd}(z^2)) - 3n(\psi_{nd}(xz)) + 6n(\psi_{nd}(yz)) - 3n(\psi_{nd}(x^2 - y^2)) \\ - 3n(\psi_{nd}(xy)) + 6\sqrt{3}n(\psi_{nd}(z^2), \psi_{nd}(x^2 - y^2)) \quad (7-52)$$

$$V_{xy}^d = 6\sqrt{3}n(\psi_{nd}(z^2), \psi_{nd}(xy)) - 9n(\psi_{nd}(xz), \psi_{nd}(yz)) = V_{yx}^d \quad (7-53)$$

$$V_{xz}^d = -3\sqrt{3}n(\psi_{nd}(z^2), \psi_{nd}(xz)) - 9n(\psi_{nd}(xz), \psi_{nd}(x^2 - y^2)) \\ - 9n(\psi_{nd}(yz), \psi_{nd}(xy)) = V_{zx}^d \quad (7-29)$$

$$V_{YY}^d = 3n(\psi_{nd}(z^2)) + 6n(\psi_{nd}(xz)) - 3n(\psi_{nd}(yz)) - 3n(\psi_{nd}(x^2-y^2)) \\ - 3n(\psi_{nd}(xy)) - 6\sqrt{3}n(\psi_{nd}(z^2), \psi_{nd}(x^2-y^2)) \quad (7-54)$$

$$V_{yz}^d = - 3\sqrt{3}n(\psi_{nd}(z^2), \psi_{nd}(yz)) - 9n(\psi_{nd}(xz), \psi_{nd}(xy)) \\ + 9n(\psi_{nd}(yz), \psi_{nd}(x^2-y^2)) = V_{zy}^d \quad (7-55)$$

$$V_{zz}^d = - 3n(\psi_{nd}(xz)) - 3n(\psi_{nd}(yz)) + 6n(\psi_{nd}(x^2-y^2)) - 6n(\psi_{nd}(z^2)) \\ + 6n(\psi_{nd}(xy)) \quad (7-56)$$

Le calcul des  $V_{ij}^p$  et  $V_{ij}^d$  ainsi que celui des grandeurs correspondantes  $\eta$ ,  $e^2_{qQ}$  et  $\Sigma_p$  est intégré dans les programmes IEHT, CNDO, INDO et MINDO.

REFERENCES CHAPITRE VII

- /1/ TOWNES H.R, DAILEY B.P  
J. chem. phys. 17, 782 (1949), 20, 35 (1952), 23, 118 (1955)  
Phys. Rev., 78, 346 (1950)
- /2/ COTTON F.A., HARRIS C.B.  
Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 56, 12 (1966)  
Inorg. chem., 6, 376 (1967)
- /3/ ABRAGAM A.  
Les principes du magnétisme nucléaire, P.U.F. (1961)
- /4/ LUCKEN EAC  
Nuclear quadrupole coupling constants,  
Academic Press, New-York (1969)
- /5/ FREEMAN A.J, FRANKEL R.B.  
Hyperfine interactions (1967)
- /6/ LACROIX R.  
Cours de chimie physique, Introduction à la mécanique  
quantique.
- /7/ COHEN-TANNOUDJI C, DIU B., LALOE F.  
Mécanique quantique, collection enseignement des sciences,  
Hermann (1973)
- /8/ STERNHEIMER R.M.  
Phys. Rev, 80, 102 (1950), 84, 244 (1951), 86, 316 (1952),  
95, 736 (1954), 105, 158 (1957), 130, 1423 (1963), 132, 1637  
(1963), 146, 140 (1966)
- /9/ LUCKEN E.A.C  
Nuclear quadrupole coupling constant, physical methods in  
heterocyclic chemistry, vol. IV, Academic Press, N-Y (1971)
- /10/ DAS T.P., HAHN E.L  
Nuclear quadrupole resonance spectroscopy (1958)
- /11/ VEGA S.  
J. Chem. phys., 60 (10) 3884 (1974)
- /12/ MULLIKEN R.S.  
J. Chem. Phys., 46, 497, 475 (1949)

- /13/ SICHEL J.M., WHITEHEAD M.A., KAPLANSKY M.  
Trans. Faraday Soc., 65, 641 (1969)
- /14/ ARDJOMANDE S.  
Thèse, "Etude par RQN des complexes donneurs accepteurs"  
Université de Genève, Suisse (1974)
- /15/ GALASSO V.  
INDO Investigation of the Halogene NQR Frequencies.  
Theor. Chim. Acta, 34, (2) 137-44 (1974)
- /16/ WEBER J.  
Techniques de calcul basées sur la théorie des orbitales  
moléculaires, séminaire.
- /17/ POPLE J.A., BEVERIDGE D.L.  
Approximate molecular orbital theory, McGraw-Hill (1970)
- /18/ WHITEHEAD M.A.  
Semi-empirical All valence electron SCF-MO-CNDO Theory  
in sigma molecular orbital Theory. Yale University Press,  
New-Haven (1970)
- /19/ McWEENY R, SUTELIFFE B.T.  
Methods of molecular quantum mechanics, Academic Press, N-Y  
(1970).
- /20/ DEWAR M.J.S.  
The molecular orbital theory of organic chemistry. McGraw-Hill,  
N-Y, (1969)
- /21/ PARR R.G.  
Quantum Theory of molecular electronic structure,  
Benjamin, N-Y (1963)
- /22/ WAGNIERE G.H.  
Introduction to elementary molecular orbital theory and to  
semi-empirical methods, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg,  
N-Y (1976)
- /23/ MURRELL J.N., HARGET A.J.  
Semi-empirical self-consistent-field molecular orbital theory  
of molecules, Wiley-Interscience (1972)
- /24/ WHITEHEAD M.A.  
Semi-empirical approaches to NQR interpretation  
Proceeding of the second international symposium on NQR  
spectroscopy, p. 27-68 (1975)

- /25/ BOTREL A., DIBART P., LISSILOUR R.  
Theor. Chim. Acta, 37, 37-46 (1975)
- /26/ HOFFMAN R.  
J. chem. phys., 39, 1397 (1963)
- /27/ RUEDENBERG K., OHATA K.O.  
J. Math. phys., 7, 539 (1966)
- /28/ POPLÉ J.A., SANTRY D.P., SEGAL G.A.,  
J. chem. phys., 43 (10) S129-S135 (1965)  
43 (10) S136-S151 (1965)  
44 (9) 3289-3296 (1966)  
47 (1) 158-174 (1967)  
47 (6) 2026-2033 (1967)
- /29/ SICHEL J.M., WHITEHEAD M.A.  
Theor. chim. Acta (Berl) 7, 32-40 (1967)  
11, 220-38 (1968)  
11, 239-253 (1968)  
11, 254-262 (1968)  
11, 263-270 (1968)
- /30/ CND01 et CND02 proviennent de "Quantum chemistry program  
exchange" (QCDE), ils ont été adaptés et remaniés  
par le Professeur J. WEBER de l'Université de Genève.
- /31/ GALASSO V.  
Theor. chim. Acta, 34 (2) 137-44 (1974)
- /32/ GALASSO V.  
J. chim. phys. 70 (10) 1489-92 (1973)
- /33/ Cette version a été fournie par DEWAR M.J.S et adaptée  
sur l'ordinateur UNIVAC 1108 de l'Université de GENEVE  
par J.C. PERLBERGER, Université de Genève (1975).
- /34/ BINGHAM R.C., DEWAR M.J.S., LO D.H.  
J.A.C.S. 97 (6) 1285-1293, (1975)  
97 (6) 1294-1301, (1975)  
97 (6) 1302-1311, (1975)  
97 (6) 1311-1318, (1975)
- /35/ DEWAR M.J.S.  
Chemistry in Britain No. 11, 97-106 (1975)
- /36/ FOCK V.  
Z. Physik, 61, 126 (1930)

/37/ HARTREE D.R.

Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89 (1928)

/38/ Il s'agit de la routine de transformation des coordonnées  
utilisée par DEWAR dans MINDO3.





DEUXIEME PARTIE

DEVELOPPEMENT ET MISE AU POINT

DES TECHNIQUES DE MESURE ET D'ANALYSE

## I N T R O D U C T I O N

---

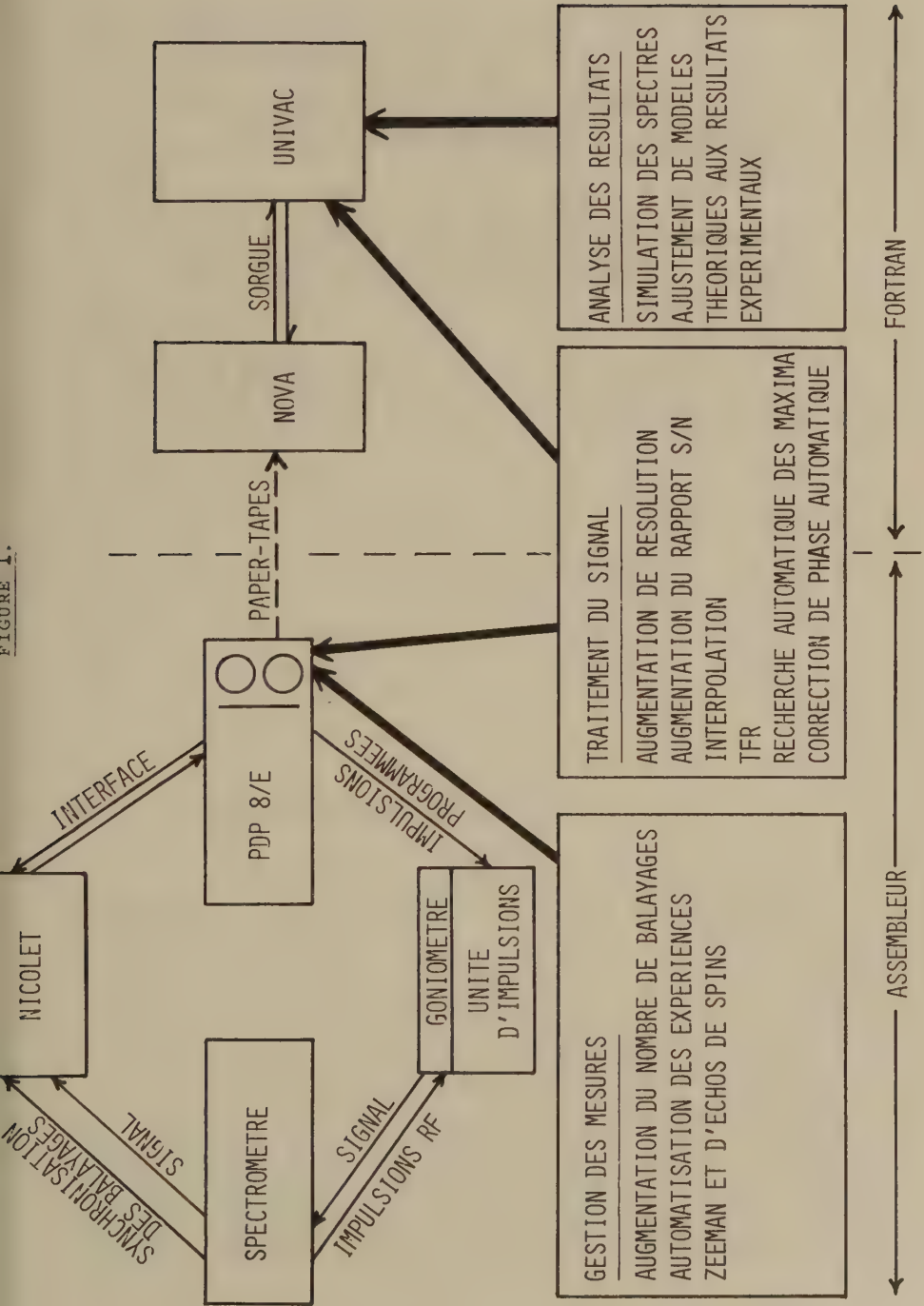
L'appareillage dont nous disposons est constitué d'un spectromètre à impulsions de radiofréquence, d'un acquisateur de données et d'un miniordinateur. Pour le rendre hautement performant, nous l'avons développé du point de vue technique et informatique. Etant donné qu'un tel développement détermine les champs d'application futurs du système, nous l'avons conçu de manière suffisamment générale pour effectuer non seulement nos expériences, mais également d'autres, que notre laboratoire envisage pour des étapes ultérieures. Il a pour objectif l'obtention de signaux dont le rapport S/N et la résolution sont maximums, la réalisation d'expériences Zeeman et d'échos de spins sur des échantillons mono- et polycristallins (avec un maximum d'automatisation), le traitement des signaux et l'analyse détaillée des informations.

Du point de vue technique, le développement concerne la sonde de mesure, le système goniométrique automatique et l'unité de stabilisation de température.

La manière dont les différents appareils sont reliés est schématisée dans la figure 1.

Les programmes que nous avons écrits sont en langage ASSEMBLEUR pour certains et en FORTRAN pour d'autres. Nous pouvons les classer en trois parties distinctes, comme le montre la figure 1 :

- Programmes d'augmentation de l'"averaging" et d'automation des mesures, écrits en langage ASSEMBLEUR pour le miniordinateur. Les programmes d'automation ont pour but une gestion rationnelle et rapide des expériences permettant de travailler de manière quasiment continue.



- Programmes de traitement des signaux écrits en langage ASSEMBLEUR pour le miniordinateur et en FORTRAN pour l'UNIVAC 1108 de l'Université de Genève.
- Programmes de simulation des spectres et d'ajustement de modèles théoriques écrits en FORTRAN pour l'UNIVAC.

L'appareillage et les programmes sont décrits de manière détaillée dans les chapitres VIII, IX et X.

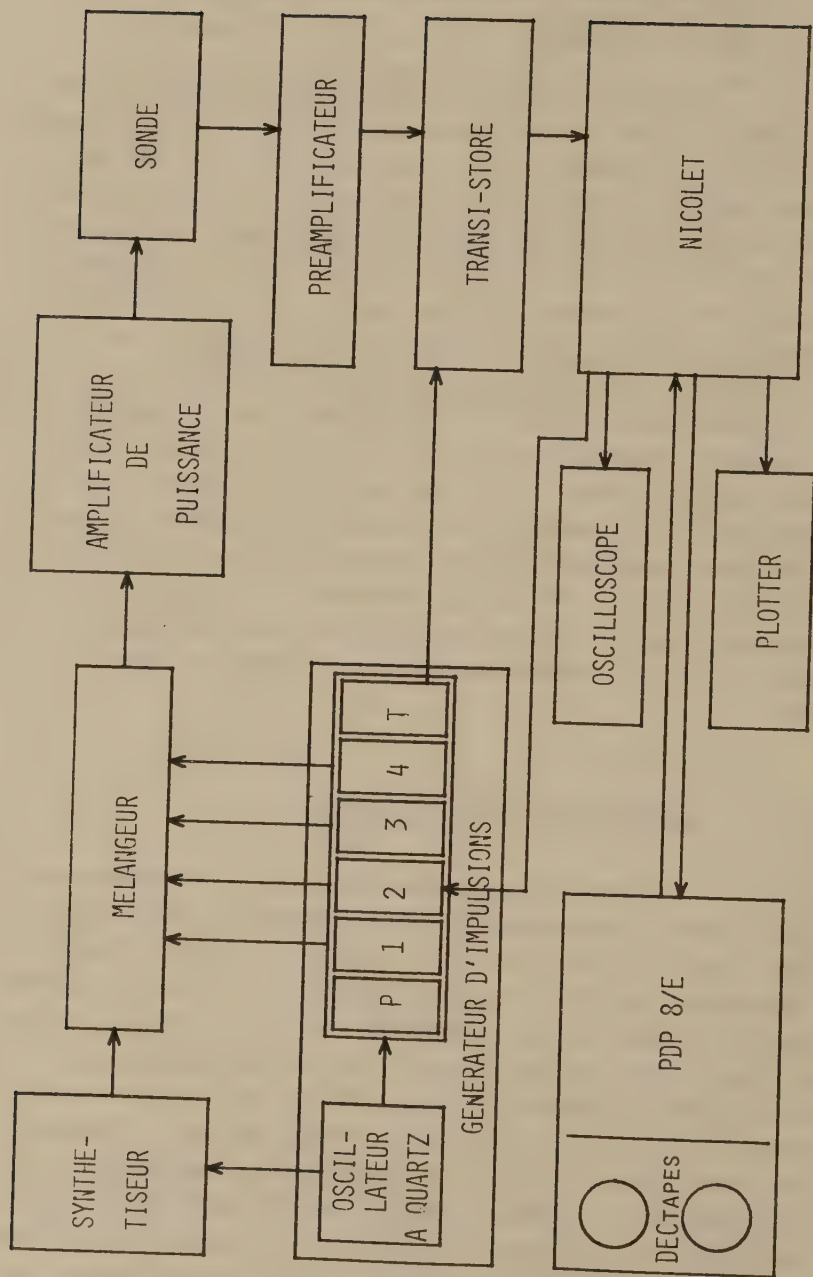
VIII - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE ET PRINCIPES  
DE FONCTIONNEMENT

La base de notre équipement est constituée d'un spectromètre à impulsions du type BRUKER B-KR 323S, utilisable de 4 à 62 MHz. La modification principale effectuée sur le matériel BRUKER concerne la tête de mesure, qui a été entièrement refaite dans notre laboratoire. Le signal expérimental est échantillonné et digitalisé au moyen du système TRANSISTORE-B-C-104 -- NICOLET 1074. La gestion des mesures et le traitement du signal sont assurés par le mini-ordinateur PDP 8/E 16 K 12 bits. La stabilisation de température de l'échantillon ( $\pm 0.05$  degré C) est assurée par le thermostat HETO BIRKERÖD DENMARK, type 04 PT 623 pour la gamme de température comprise entre  $-30$  et  $+60$  degrés centigrades. Deux températures fixes peuvent être obtenues en plaçant la sonde dans un dewar contenant soit un mélange eau-glace ( $0^{\circ}\text{C}$ ), soit de l'azote liquide ( $77^{\circ}\text{K}$ ), les températures intermédiaires sont obtenues par la stabilisation d'une sonde thermique adaptée pour le "ARTRONIX Temperature Controller" modèle 5301-E.

VIII - 1 SPECTROMETRE BRUKER B-KR 323S /1/

La partie la plus importante du spectromètre est son générateur d'impulsions rf. Il contient un oscillateur à quartz d'une fréquence de 1 MHz, à partir de laquelle toutes les fréquences et les temps sont dérivés. La stabilité de cette fréquence de base est de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  Hz. Le générateur d'impulsions est constitué de six unités distinctes : quatre unités de fabrication d'impulsions, une unité de programmation et une unité de base de temps. Les quatre premières unités permettent de choisir la longueur des impulsions rf et leur espacement à l'intérieur d'un train d'impulsions. La sixième unité détermine le temps s'écoulant entre les trains d'impulsions ( $T_r$ ), alors que la cinquième unité permet de générer des

SCHEMA DE L'APPAREILLAGE.



P: PROGRAMMEUR

1, 2, 3, 4: UNITES D'IMPULSIONS

T: BASE DE TEMPS

séquences d'impulsions (du type Carr-Purcell, Meiboom-Gill par exemple) de plus de quatre impulsions. Une modification a été apportée sur la deuxième unité d'impulsions; cette modification permet de réceptionner une impulsion électrique externe (provenant du NICOLET 1074) de façon à incrémenter le temps séparant les deux premières impulsions rf. Le synthétiseur utilise la fréquence de base de 1 MHz pour fabriquer la fréquence HF affichée, cette fréquence est alors découpée en impulsions par les quatre unités décrites ci-dessus. Les impulsions rf sont ensuite envoyées à la bobine d'émission-détection via un amplificateur de puissance. Le signal nucléaire résultant de l'impulsion rf est détecté par la même bobine et réceptionné par un préamplificateur. Un circuit spécialement adapté favorise, en intensité, le signal par rapport à l'impulsion. La sonde fournie par la Maison Bruker n'est pas adaptée à une bonne stabilisation en température, indispensable en RQN. La sonde construite dans notre laboratoire est basée sur le circuit ponté employé par Jeffrey et Armstrong /2/ et est décrite par Lenk et Lucken /3/.

#### VIII - 2    SYSTEME D'ACQUISITION ET D'AVERAGING TRANSI-STORE-NICOLET /4,5/

Ce système d'acquisition et d'averaging peut être utilisé de deux manières différentes.

##### VIII - 2 - 1    NICOLET-SD 77 - SW 77

Le signal émis par le spectromètre est échantillonné, digitalisé et accumulé dans les mémoires du NICOLET 1074 4K 18 bits "signal averager", équipé d'un digitaliseur haute vitesse (SD 77) et d'une unité de contrôle de balayage (SW 77), laquelle est en parfaite synchronisation avec les trains d'impulsions du Bruker. Les 4K mémoire du NICOLET représentent en fait 4096 canaux, chacun représentant un échantillon digitalisé du signal.



Le temps séparant deux canaux ("dwell time" (DT)) est réglable, sa valeur minimum est d'une microseconde. Cet appareil n'est pas entièrement satisfaisant pour les raisons suivantes :

- i) En RQN, les raies peuvent être assez larges et le domaine temporel d'existence du signal est très petit, quelques dizaines de microsecondes, et le nombre de points échantillonnés est insuffisant.
- ii) Le digitaliseur SD 77 a une conversion analogue-digital (ADC) qui utilise 4 bits par canal, ce qui est un "captage" très grossier du signal analogique et nécessite ainsi un très grand nombre de balayages pour obtenir un bon rapport signal/bruit (S/N).
- iii) Le digitaliseur SD 77 utilise la moitié des 4K mémoire du NICOLET comme mémoire tampon et seulement 2K pour l'averaging.

#### VIII - 2 - 2    NICOLET-TRANSI-STORE

Pour pallier aux inconvénients cités ci-dessus, notre laboratoire a fait l'acquisition du TRANSI-STORE B-C-104. Ce "transient recorder" relié au NICOLET 1074 par un "interface" remplace le digitaliseur SD 77 et l'unité de contrôle de balayage SW 77 et présente les caractéristiques suivantes :

- Le dwell time minimum est de 100 nanosecondes
  - La conversion analogue digital (ADC) utilise une mémoire interne de 4K 8 bits, ce qui permet une digitalisation plus fine du signal analogique.
- D'autre part, l'existence de ses 4K mémoires permet d'utiliser les 4K du NICOLET pour l'averaging.

#### VIII - 3    SYSTEME DE VISUALISATION ET DESSINS DES SPECTRES /6/

Le contenu des 4096 canaux du NICOLET peut être visualisé sur un oscilloscope TEKTRONIX R5103N. Une option

intéressante du NICOLET 1074 est l'affichage digital sur l'oscilloscope du contenu de n'importe quelle adresse sélectionnée, ce qui permet de déterminer facilement et avec précision tous les points caractéristiques du signal étudié. Le contenu du NICOLET peut être dessiné sur le PLOTTER BRUKER H60.

VIII - 4 MINIORDINATEUR PDP 8/E /7/

Nous disposons d'un ordinateur DIGITAL PDP 8/E de 16K mémoires 12 bits avec unité EAE ayant comme périphériques deux unités de lecture-écriture de bandes magnétiques "DECTape, système TD8E", chaque bande ayant une capacité équivalant à 180K, et un Teletype ASR33. Cet ordinateur est relié au NICOLET 1074 par un interface /8/. Cet interface permet le contrôle et la gestion du NICOLET et l'accès à n'importe lequel de ses canaux, au moyen des différentes instructions "software" appropriées.

## VIII - 5    SYSTEME GONIOMETRIQUE AUTOMATIQUE

Comme nous l'avons vu précédemment, les expériences RQN Zeeman peuvent être effectuées de manière complètement automatique, à condition de développer en conséquence l'appareillage et le software. Ce paragraphe présente brièvement les appareils développés (système goniométrique automatique et programmeur électronique d'impulsions électriques), alors que le software correspondant est décrit dans les chapitres suivants.

### 1) Système goniométrique automatique

constitué de :

- une bobine de Helmholtz : il s'agit de deux bobines à air disposées parallèlement selon les conditions de Helmholtz /11-18/. Les dimensions choisies sont telles que la distance moyenne des bobines, égale à leur rayon (les moyennes sont définies par le centre géométrique des sections carrées constituées par les enroulements) est de 150 mm et les côtés des sections carrées des enroulements sont de 45 mm. La bobine de Helmholtz peut effectuer une rotation de 360 degrés autour de l'axe vertical (axe  $X_L$ ) et le champ magnétique créé (27.28 gauss/ampère) est horizontal (axe Z). Un système de refroidissement par circulation d'eau est fixé sur les flancs des sections rectangulaires pour éviter une détérioration par surchauffe.
- Une sonde dans laquelle sont logés la bobine radiofréquence et le monocristal. Ce dernier est fixé sur un axe tournant (axe  $Y_L$ ) monté sur coussinet et perpendiculaire à l'axe  $X_L$ . Les deux rotations (bobine de Helmholtz et monocristal) sont effectuées par des moteurs pas-à-pas (Philips ID05-990411205101, 4 pôles avec réduction 1/125 pour la rotation  $X_L$  et Philips ID04-990411204102, 4 pôles avec réduction 1/625 pour la rotation  $Y_L$ ) et sont mesurées sur des disques gradués avec une précision de  $\pm 0.05$  degré.

- Deux alimentations stabilisées fournissant le courant pour la bobine de Helmholtz, l'une pour la plage de courant comprise entre 0 et 3 A et l'autre entre 3 et 6 A. La stabilité est de  $\Delta I = \pm 0.004$  A, ce qui correspond à une variation de champ  $\Delta H = \pm 0.11$  gauss et, en considérant le  $^{35}\text{Cl}$  par exemple, à une variation de fréquence de  $\pm 46$  Hz, soit un élargissement de  $\pm 4.6\%$  sur une raie de 1 kHz de large.
- Une grande bobine à air (diamètre = 620 mm) est fixée autour du goniomètre selon une direction appropriée pour neutraliser le champ magnétique terrestre à l'endroit de l'échantillon. Le courant est fourni par une alimentation stabilisée Philips type 1512.

2) Programmeur électronique d'impulsions électriques pour la commande des moteurs pas-à-pas

Ce programmeur a pour fonction de piloter la rotation des moteurs pas-à-pas pour une valeur d'angle préprogrammée et cela chaque fois qu'une instruction (impulsion électrique) provenant du PDP 8/E (via le NICOLET) lui est transmise. Cette unité d'impulsions a été construite en assemblant et adaptant différents circuits du système de commande des moteurs pas-à-pas de la Maison Philips.

# VIII - 6 MODE DE FONCTIONNEMENT DU SPECTROMETRE ET CARACTERISTIQUES DES SIGNAUX OBTENUS

Le principe de la méthode expérimentale utilisée ici consiste, contrairement aux méthodes en régime permanent (CW), à mettre le système de spins hors équilibre et observer, via la magnétisation macroscopique, son retour à l'équilibre. Un ensemble statistique de spins est un système quantique présentant des niveaux d'énergie discrets peuplés selon la loi de Boltzmann. L'excitation du système consiste à modifier ces populations en soumettant l'échantillon à des quanta d'énergie correspondant aux différences d'énergie entre ces niveaux. Du point de vue expérimental, on envoie une ou plusieurs impulsions  $P_i$  radiofréquence de la forme :

$$P_i(t) = \prod_{t_1}^{t_2}(t) \cdot \cos(\omega t + \phi)$$

$$\text{où } \prod_{t_1}^{t_2}(t) = \begin{cases} 1, & t_1 \leq t \leq t_2 \\ 0, & t < t_1, \quad t > t_2 \end{cases}$$

et

$\omega$  = fréquence portée par l'impulsion et correspondant à des quanta d'énergie  $E_\omega = h\omega$

Comme vu précédemment, une telle impulsion induit une aimantation macroscopique de spins. L'appareil est conçu de manière à détecter cette aimantation. En RMN à impulsions, avec un champ magnétique permanent  $H_0$  selon l'axe Z et une bobine rf dans le plan XY, l'angle  $\theta$  entre l'axe Z et l'aimantation macroscopique après une impulsion rf de durée  $t_w = t_2 - t_1$  vaut, dans les conditions de résonance :

$$\theta = \gamma H_{rf} t_w$$

où  $H_{rf}$  est l'intensité de la composante de Fourier de l'impulsion rf correspondant à la fréquence de résonance. On a l'habi-

tude de nommer les impulsions en utilisant l'angle  $\theta$  plutôt que la durée  $t_w$ . Ainsi, une impulsion provoquant une rotation de l'aimantation macroscopique d'un angle de  $90^\circ$  est appelée impulsion  $\pi/2$ .

En RQN pure, on n'a pas de champ magnétique permanent, c'est le gradient de champ électrique moléculaire à l'endroit du noyau quadripolaire étudié qui crée la quantification et la loi n'est pas si simple. Bloom, Hahn et Herzog /9/ ont montré que l'amplitude de la décroissance libre de l'aimantation pour un noyau de spin  $3/2$ , dans le cas d'un échantillon polycristallin, est donnée par :

$$A = (\sqrt{3}/4) \cdot n f(X),$$

où  $n$  est la différence de population de spins entre les états  $|\pm 1/2\rangle$  et  $|\pm 3/2\rangle$

$$\text{avec } X = \sqrt{3} \gamma H_{rf} t_w$$

$$\text{et } f(X) = \int_0^\pi \sin^2 \theta \cdot \sin(X \sin \theta) d\theta$$

$f(X)$  a son premier maximum pour  $X = 1.774$  et son premier zéro à  $X = 3.695$

Il est d'usage de considérer que le temps  $t_w$  donnant le premier maximum de  $A$  correspond à une impulsion de  $90^\circ$ . Ceci est vrai en RMN et en RQN pour un monocristal dont  $q_{zz}$  (composante principale selon  $z$  du gradient de champ électrique) est perpendiculaire à  $H_{rf}$ . Ceci n'est plus le cas pour un échantillon polycristallin /10/.

Très souvent, les échantillons polycristallins que nous étudions présentent pour le  $^{35}\text{Cl}$  le premier maximum de  $A$  pour une impulsion rf d'une durée  $t_w \approx 10 \mu\text{sec.}$ , ce qui correspond à une intensité du champ radiofréquence  $H_{rf}$  de :

$$H_{rf} = \frac{1.774}{\sqrt{3}\gamma t_w} \approx 246 \text{ Gauss}$$

Le spectre d'excitation correspondant à l'impulsion  $P_i(t)$  est sa Transformée de Fourier  $FP_i(\nu)$ , qui est une fonction SINC  $(\nu)$ , c'est-à-dire que la partie principale du spectre d'excitation (avant les premières extinctions) couvre une zone de fréquence de 200 KHz, centrée sur la fréquence  $\nu$ , si l'impulsion a une durée  $t_w = 10 \mu\text{sec}$ . Le système est conçu pour faire de l'averaging, c'est-à-dire que les séquences d'impulsions sont répétées à intervalles réguliers  $Tr$ . Le pouvoir de résolution du système dépend donc directement de  $Tr$  et est donné par :

$$r \approx \frac{1}{Tr} \quad \text{où } r \text{ est la limite de résolution spectrale.}$$

La magnétisation macroscopique induite par l'impulsion a une durée limitée; il y a à ceci deux raisons essentielles, la relaxation (spin-spin et spin-milieu) et les effets d'inhomogénéité du gradient de champ électrique. Le signal s'écrit, par rapport à la fréquence portée par l'impulsion :

$$M(t) = \sum_i M_{oi}(t) \cos \{ (\nu - \nu_{oi}) 2\pi t + \phi_i \} \cdot F_i$$

C'est le signal correspondant à plusieurs transitions de fréquences  $\nu_{oi}$  et dont les formes spectrales sont les Transformées de Fourier des fonctions  $F_i$ . Ces fonctions  $F_i$  sont généralement exponentielles, ou gaussiennes, ou encore un mélange des deux.

Le signal  $M(t)$  peut être caractérisé par le temps de relaxation  $T_1$ , le plus long de toutes les transitions induites. On admet généralement que le système de spins est complètement revenu à l'équilibre après une durée correspondant à  $T = 5 \cdot T_1$ ; c'est ainsi qu'on détermine la durée  $Tr$  minimum applicable. Il est clair que, le signal étant éteint bien avant le train d'impulsions suivant, la limite de résolution déterminée par  $Tr$  sera toujours suffisante pour révéler les éventuelles structures fines du signal.



L'avantage de la méthode à impulsions par rapport à la méthode CW est qu'elle restitue presque parfaitement (déphasage mis à part) la forme de la raie. Une légère déformation de la raie provient en partie du fait que le spectre théorique attendu est en fait multiplié par la fonction sinc transformée de Fourier de l'impulsion. Cet effet est d'autant plus faible que l'impulsion est courte. Il est même négligeable pour des raies de faible largeur. Il a par contre un effet déterminant sur l'allure générale d'un spectre de poudre RQN avec une perturbation Zeeman de quelques dizaines de Gauss.

VIII - 7     SYMBOLES ET ABREVIATIONS UTILISES  
DANS LES CHAPITRES VIII ET IX

|              |                                                                                             |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| ADC          | conversion "analogue-digital"                                                               |
| ASCII        | abréviation pour "American Standard Code<br>for Information Interchange"                    |
| Averaging    | augmentation du rapport signal/bruit d'un<br>signal expérimental par accumulations répétées |
| Bit          | caractère binaire                                                                           |
| BRUKER       | spectromètre à impulsions BRUKER B-KR 323S<br>4 à 62 MHz                                    |
| CW           | régime permanent                                                                            |
| DECTape      | unité de bande magnétique du PDP                                                            |
| DT           | dwell time, temps séparant deux échantillons<br>successifs du signal temporel               |
| Hardware     | tout ce qui concerne la structure physique de<br>l'ordinateur et de ses périphériques       |
| NICOLET      | "signal averager"                                                                           |
| Paper tape   | support papier destiné à être perforé pour<br>le stockage digital des informations          |
| PDP          | mini-ordinateur PDP 8/E 16 K 12 bits                                                        |
| RF (ou rf)   | radiofréquence                                                                              |
| SD77         | digitaliseur rapide                                                                         |
| Sinc(x)      | fonction $\sin(x)/x$                                                                        |
| Software     | collection des programmes et routines associés<br>à un ordinateur                           |
| SW77         | unité de contrôle du balayage                                                               |
| S/N          | rapport signal/bruit d'un signal                                                            |
| Tr           | temps séparant deux trains d'impulsions successifs                                          |
| TRANSI-STORE | "transient recorder"                                                                        |

REFERENCES CHAPITRE 8

- /1/ Pulse Spectrometer Manual, BRUKER-PHYSIK AG.,  
Karlsruhe, Deutschland
- /2/ Jeffrey K.R., Armstrong R.L.,  
Rev. Sci. Instrum. 38, 634 (1967)
- /3/ Lenk R., Lucken E.A.C.  
Pure appl. chem. 40 (1-2), 199-209 (1974)
- /4/ Transient Recorder B-C 104 Bedienungs-Anleitung,  
BRUKER-PHYSIK AG., Karlsruhe, Deutschland
- /5/ NICOLET Series 1070 Signal Averaging System  
Instruction Manual  
NICOLET INSTRUMENT CORP., Madison, USA
- /6/ Digital-Schreiber Manual, BRUKER-PHYSIK AG.,  
Karlsruhe, Deutschland
- /7/ PDP 8/E, PDP 8/M and PDP8/Fsmall computer Handbook,  
Digital Equipment Corporation (1973)
- /8/ Instruction Manual for "C" Option (computer  
interface) for FABRI-TEK 1070 Series Signal  
Averaging Computers, FABRI-TEK INSTRUMENTS, Inc.,  
Madison, USA (1969)
- /9/ Bloom M., Hahn E.L., Herzog B.,  
Phys. Rev. 97 (6), 1699-1709 (1955)
- /10/ Brunetti A.H., J. phys. E.: Scientific Instruments  
9, 164 (1976)
- /11/ Grivet P., La résonance paramagnétique nucléaire,  
moments dipolaires et quadripolaires, CNRS,  
Paris 1955, p. 199-204.

- /12/ Rebolledo A., Bernabeu E., Revista de la Academia de Ciencias Exactas, Fisica-Quimicas y Naturales de Zaragoza, Souè 2, Tome XXIX, (3-4) p. 311-6 1974.
- /13/ Carrett M.W., J. Appl. phys., 22, 1091 (1951).
- /14/ Franzen, Rev. Scien. Instruments, 33, 933-8 (1962).
- /15/ Pontier J., L'Onde électronique, 35, 481-4 (1955).
- /16/ Gardner M.E. et collaborateurs, Rev. Sci.Instr. 31 (9), 929-934 (1960).
- /17/ Strattan R.D., Young F.J., Appl. Sci. Res. 9B, 117-124 (1961).
- /18/ Timsit R.S., May A.D., J. Sci. Instr. 44, 636-8 (1967).

IX - DEVELOPPEMENT ET MISE EN ROUTE DES TECHNIQUES  
DE MESURE, DE L'ANALYSE DES SIGNAUX ET DE  
LEUR AUTOMATISATION POUR LES METHODES A IMPULSIONS  
APPLIQUEES A LA RQN

Ce développement s'est révélé nécessaire, car les interventions exigées tant par l'expérience que par le traitement des signaux obtenus sont fréquentes et prennent beaucoup trop de temps à l'expérimentateur. Nous avons donc développé différents programmes qui permettent d'effectuer, d'une manière rationnelle, rapide, précise et systématique, les opérations de mesure et d'analyse des signaux. Cette automation a, en plus des avantages ci-dessus, celui de permettre à l'appareillage de travailler sans relâche, vingt-quatre heures sur vingt-quatre. En ce qui concerne l'analyse des signaux, une partie des traitements mathématiques a été développée sur le PDP; cependant, lors de ce traitement, le spectromètre travaille "dans le vide", le NICOLET étant monopolisé pour les opérations de calcul; de plus, le PDP n'étant qu'un mini-ordinateur, les calculs sont longs et consomment beaucoup de temps, malgré l'utilisation du langage ASSEMBLEUR. Ce sont les raisons pour lesquelles nous avons développé un ensemble de programmes d'analyse en langage FORTRAN, sur l'ordinateur UNIVAC 1108 de l'Université de Genève. Ce puissant ordinateur nous a permis d'élaborer des méthodes d'analyse qui n'étaient pas envisageables sur le PDP 8/E.

Il existe dans le commerce un certain nombre d'ordinateurs spécialisés pour l'analyse des signaux (structure hardware spécialisée), mais le laboratoire n'en dispose pas. Le seul software dont nous disposions était un programme de FFT (Fast Fourier Transform) que nous avons dû rapidement abandonner, car il est très insatisfaisant /1/. Nous avons donc dû partir à zéro et développer tout ce software. Tout étant à faire, nous avons choisi de faire gérer par l'ordinateur un nombre suffisamment élevé d'opérations de mesure et d'analyse des résultats, de telle manière que cette technique soit accessible à une personne non-spécialisée, pour effectuer les expériences et en

extraire les résultats. Pour certaines expériences (par exemple étude Zeeman complète d'un monocristal, qui en fait n'est pas une chose simple), l'utilisateur non-spécialisé peut utiliser tout le software comme un ensemble de "black-Box" pour effectuer les mesures et extraire les résultats (par exemple paramètres d'asymétrie et orientations relatives des gradients de champ électrique). Cependant, chaque configuration (ici PDP-NICOLET) a ses limites et nous n'avons développé l'automatisation que là où elle est rationnelle. Par exemple, les expériences de recherche automatique des fréquences RQN sont totalement irrationnelles sur un tel spectromètre et ceci d'autant plus que les méthodes en CW sont beaucoup mieux adaptées à ce genre d'études. Ce souci de rationalisation nous a conduits, d'autre part, à développer des programmes afin que l'automation séparée de l'expérience et du traitement des données puisse être effectuée. En effet, lorsque le spectromètre travaille, il ne doit pas être en attente sur les calculs et, dans la plupart des cas, ceux-ci sont effectués ultérieurement sur le PDP ou l'UNIVAC. Dans ce dernier cas, il n'existe pas de liaison simple pour le transfert des fichiers expérimentaux dans le sens DECTape → UNIVAC. La seule possibilité a été d'écrire trois programmes :

- un programme ASSEMBLEUR pour le transfert des fichiers de données de DECTapes sur "paper-tapes",
- un programme FORTRAN de lecture des paper-tapes et du transfert de l'information sur le disque de l'UNIVAC par l'intermédiaire d'un ordinateur NOVA, relié à l'UNIVAC,
- un programme FORTRAN de conversion des données, afin de les rendre directement interprétables par le FORTRAN.

IX - 1    PROGRAMMES CONCERNANT LA CONFIGURATION PDP  
          NICOLET-BRUKER

La majorité des programmes sont écrits en langage ASSEMBLEUR PAL8/2,3,4/. Ce langage a été choisi, car c'est de loin le mieux adapté pour exploiter d'une manière optimale la mémoire et les périphériques à disposition et pour obtenir une grande vitesse de calcul.

Les hautes performances obtenues par l'utilisation du langage ASSEMBLEUR sur mini-ordinateur ont pour prix un effort et un temps d'élaboration sans comparaison avec ceux nécessaires pour l'écriture de programmes en langage évolué.

Les DECTapes sont utilisées dans tous les programmes pour la lecture et l'écriture des données expérimentales et des résultats de calcul. Le langage ASSEMBLEUR permet, par rapport aux langages évolués, de gagner une place considérable sur la mémoire DECTape. Toutes les opérations mettant en jeu les DECTapes et le NICOLET effectuent les transferts suivants :

- mémoire NICOLET <—> mémoire PDP.

Ils sont réalisés par l'utilisation des instructions software compatibles avec l'interface PDP-NICOLET /5/. Ces instructions sont de deux types, elles concernent :

- a) la gestion du NICOLET : MESURE, STOP, READOUT, COMPUTER CONTROL.
- b) le transfert du contenu des mémoires du PDP et du NICOLET, par l'intermédiaire de différents accumulateurs.

- mémoire PDP <—> DECTape.

Ils consistent en des lectures ou écritures de fichiers sur DECTape et sont facilement réalisables grâce au moniteur OS/8 /6/. Cependant, l'emploi du "Keyboard Monitor" nécessite la présence d'un opérateur. Pour éviter cette contrainte, évidemment inacceptable dans des programmes d'automatisation, nous avons dû utiliser les USR (User Service Routines) /7/. Les USR sont des fonctions software qui permettent de gérer les différents périphériques, leur utilisation n'est pas aisée, mais ici indispensable.



L'utilisation des USR s'est également révélée indispensable par l'exigence de choisir un format qui économise au mieux la place en mémoire et sur DECTape, ceci tout en conservant les 18 bits significatifs du NICOLET. On a choisi un format fixe 24 bits où chaque mot NICOLET est représenté par deux mots DECTape, ce qui est une économie considérable par rapport aux formats utilisés par les langages évolués à disposition sur le PDP.

La plupart de ces programmes ASSEMBLEUR ont besoin d'un "floating-point-package". Nous avons utilisé suivant les cas :

- DEC-08-NF PPA-A-PB, PDP-8E 23 bits floating point package (31.1.72)
- DEC-8E-NEAEA-A-PB, PDP-8E EAE floating point package (26.8.75)

Ces deux "floating point package" utilisent pour chaque valeur numérique un format flottant de 23 bits (24 bits pour la mantisse, dont 1 bit pour le signe et 12 bits pour l'exposant, signe compris) qui occupe trois mots mémoire de 12 bits.

En dépit des 16 K à disposition, nous avons été contraints d'écrire une série de routines de conversion de formats. Ceci a été rendu nécessaire d'une part à cause des différences de format entre le NICOLET (18 bits/mot) et le PDP (12 bits/mot) et d'autre part, parce que l'utilisation systématique du flottant trois mots donnerait des programmes qui, de loin, dépasseraient la capacité disponible de 16 K PDP et 4 K NICOLET. Il est certes possible de réaliser des "overlays" avec les DECTapes, mais ces périphériques sont relativement lents et le temps de calcul devient souvent prohibitif; cette solution n'a été adoptée que lorsque c'était vraiment nécessaire.

Pour les raisons ci-dessus, nous avons suivant les cas utilisé les formats :

|          |           |                                         |
|----------|-----------|-----------------------------------------|
| fixe     | 24 bits   |                                         |
| flottant | 23 bits   |                                         |
| fixe     | 12 bits   |                                         |
| fixe     | 18 bits ) | permettent d'utiliser rationnellement   |
| flottant | 17 bits ) | la mémoire NICOLET pendant les calculs. |

L'édition, la compilation et le sauvetage sous forme directement exécutable des programmes ASSEMBLEUR sont décrits dans "OS/8 Handbook" /6/.

Les programmes développés pour cette configuration peuvent être classés en trois groupes :

- 1) Gestion des périphériques pour l'automatisation des mesures expérimentales.
- 2) Analyses et traitements des données obtenues par les programmes du groupe 1).
- 3) Les programmes mixtes, qui effectuent les deux types d'opérations 1) et 2).

## IX - 2 GESTION DES MESURES EXPERIMENTALES

Ce groupe est constitué de trois programmes qui gèrent entièrement les expériences. Ils permettent l'acquisition automatique des signaux expérimentaux successifs, tout en augmentant leur qualité. La réalisation de ces programmes est loin d'être triviale /8/, mais les efforts fournis se sont révélés payants, puisque la présence d'un opérateur n'est plus nécessaire pour effectuer une série d'expériences.

Ces trois programmes écrits en langage ASSEMBLEUR PAL8 concernent l'augmentation du rapport signal/bruit S/N (PLUFID) et la mesure automatique de signaux successifs avec variation d'un paramètre expérimental (VARPAR, ECHO).

Ces trois programmes sont écrits de telle façon à être utilisés avec le système NICOLET-TRANSI-STORE ou le système NICOLET-SD 77-SW 77, le comptage des balayages se faisant soit par NICOLET, soit par le PDP.

IX - 2 - 1    AUGMENTATION DU RAPPORT SIGNAL/BRUIT (S/N)  
              ET PROGRAMME PLUFID

Les signaux RQN détectés au niveau de la bobine RF sont, après amplification, digitalisés dans le système TRANSI-STORE-NICOLET. Leur qualité est très variable; un signal parfait ne comporterait aucun bruit de fond. Dans un tel cas, le TRANSI-STORE peut être réglé de manière optimale, c'est-à-dire qu'à chaque balayage le signal est digitalisé sur une échelle  $-2^7$  à  $+2^7$  ( $\pm 128$ ) correspondant aux huit bits d'acquisition de chaque canal. Chaque canal du NICOLET accepte une valeur maximale de  $\pm 2^{17}$ , soit  $\pm 131072$ ; ainsi, pour un tel signal, on aura saturation du NICOLET après environ mille balayages.

En pratique, le rapport S/N obtenu après un seul balayage n'est jamais parfait; le signal est toujours porteur d'un bruit de fond dont l'importance va parfois jusqu'à noyer complètement le signal. Pour éviter toute saturation dans le TRANSI-STORE lors de chaque balayage, il est nécessaire d'atténuer suffisamment l'intensité du signal. Dans ces conditions, le nombre de balayages nécessaire pour approcher la capacité maximale du NICOLET ( $\pm 2^{17}$ ) peut être de plusieurs dizaines de milliers. En dépit de cet important averaging, la qualité du signal n'est pas toujours suffisante; cela est particulièrement vrai lorsque l'on s'intéresse d'une manière approfondie à la forme des raies ou à leur éventuelle structure fine, ce qui sont les objectifs principaux de ce travail. Pour cette raison, nous avons exploité notre configuration NICOLET-PDP-DECTape afin d'augmenter de manière significative cet averaging. C'est à cette fin que nous avons écrit le programme PLUFID.

IX - 2 - 1 - 1    DEVELOPPEMENT ET DESCRIPTION DE PLUFID

Pour notre configuration, différentes possibilités peuvent être envisagées pour augmenter l'averaging. PLUFID étant prévu pour s'intégrer comme sous-routine dans des programmes "volumineux", nous l'avons conçu de manière à ce qu'il prenne une place minimale en mémoire. Pour cela, nous avons utilisé prioritairement la mémoire des DECTapes par rapport à celle du PDP.

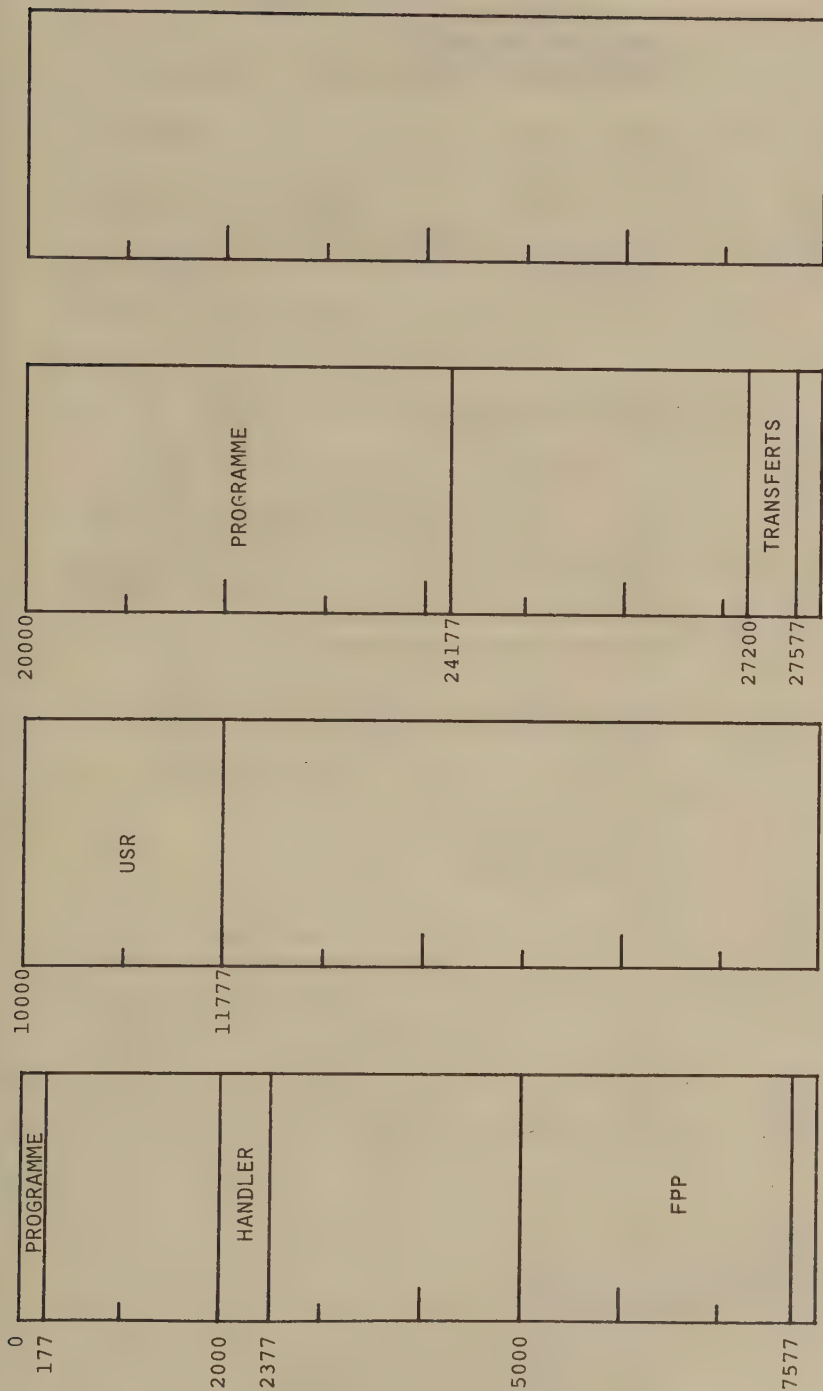
Augmenter l'averaging consiste à augmenter le nombre de balayages accumulés, ce qui n'est possible que si chaque canal d'accumulation a un nombre de bits supérieur à dix-huit. Cette augmentation de performance est réalisée par l'intervention du software ASSEMBLEUR. Les 4K 18 bits du NICOLET deviennent une mémoire temporaire d'accumulation et sont remplacés par 4K 24 bits DECTape. Le format DECTape utilisé est le fixe 24 bits, ce qui permet des intensités maximales de  $\pm 8\ 388\ 608$ , soit soixante-quatre fois plus que celles permises par le NICOLET. Il y a plusieurs raisons au choix de ce format :

- Economie maximale de place sur les bandes magnétiques, afin de garantir une grande autonomie à l'automatisation des expériences.
- L'adoption d'un format flottant deux mots serait préjudiciable du point de vue bits significatifs. Alors qu'un format fixe ou flottant trois mots prendrait trop de place sur DECTape.
- Cette augmentation d'averaging est suffisante. Une augmentation plus importante rendrait prohibitive la durée des mesures.

Cette augmentation d'averaging pourrait être entièrement réalisée dans la mémoire du PDP, ce qui permettrait un léger gain de temps et surtout une plus grande commodité de programmation.

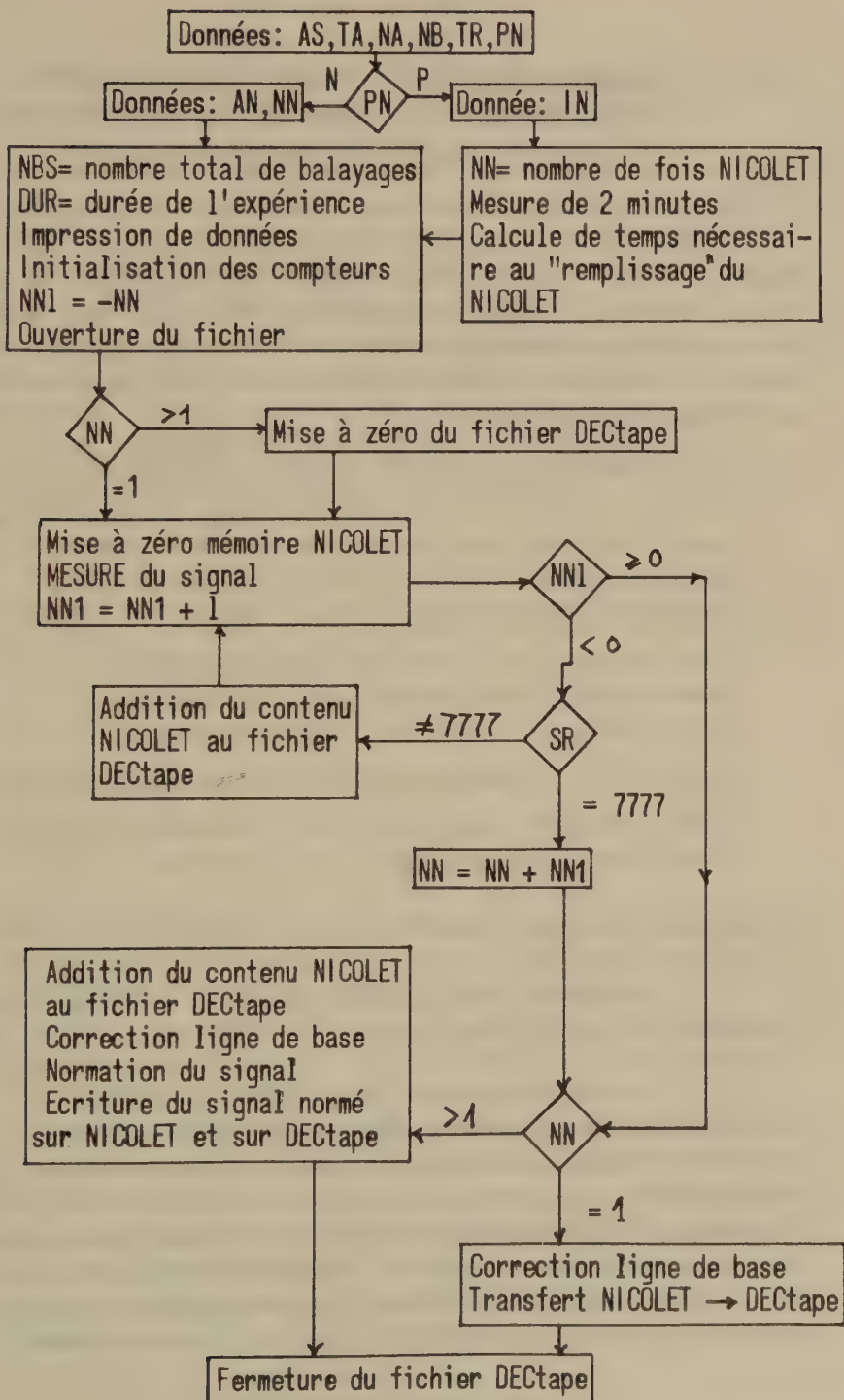
Cette solution aurait été adoptée si PLUFID n'était pas prévu pour être intégré dans des programmes plus importants; les 16K du PDP n'auraient pas été suffisants pour loger les 4K 24 bits de données nécessaires à ce procédé. C'est donc l'option opposée qui a été choisie et l'augmentation de l'averaging sur DECTape s'effectue en n'utilisant qu'une petite zone mémoire PDP (2 pages, soit 400 octal mots 12 bits) pour effectuer les transferts NICOLET-DECTape.

Remarque : Si l'on désire interrompre l'expérience en cours, tout en conservant toute l'information acquise jusqu'à ce moment-là, il faut afficher  $7777_8$  au "Switch Register" du PDP (voir organigramme). Le programme PLUFID, après un court dialogue au TTY, met la mesure en route, procède à l'augmentation de l'averaging décrite ci-dessus et stocke l'information finale normée dans les mémoires du NICOLET et dans le fichier DECTape.









IX - 2 - 2 MESURE AUTOMATIQUE DE L'EVOLUTION DES SIGNAUX  
EXPERIMENTAUX EN FONCTION DE VALEURS PROGRAMMEES  
DE UN OU DEUX PARAMETRES ET PROGRAMME VARPAR

La mesure de l'évolution d'un signal en fonction d'un ou deux paramètres exige la présence d'un opérateur pour changer la valeur des paramètres et mettre à chaque fois la mesure en route; ce qui entraîne une perte de temps importante. Pour éviter cet inconvénient, nous avons écrit le programme VARPAR. Ce programme permet par exemple les études expérimentales automatiques suivantes :

- Etude RQN Zeeman d'un monocristal, en fonction de la rotation de la bobine de Helmholtz ou du monocristal.
- Etude RQN Zeeman d'une poudre en fonction du champ Zeeman appliqué.
- Etude du temps de relaxation  $T_1$ , en fonction de la durée séparant les impulsions de type  $\pi$  et  $\pi/2$  (technique de détermination de  $T_1$  par analyse des transformées de Fourier des interférogrammes).
- Evolution de la fréquence en fonction de la température.
- Double résonance (variation d'une fréquence et réglage d'une sonde "large bande").

Ce programme peut être utilisé dans bien d'autres cas.

Décrivons d'une manière simplifiée les opérations effectuées par le programme VARPAR.

L'appareillage est réglé suivant les valeurs initiales des deux paramètres. Une fois terminé le dialogue initial au Teletype, la première mesure est effectuée en utilisant PLUFID et le signal est enregistré sur DECTape. Le programme envoie alors des impulsions de deux types, dont les nombres respectifs sont donnés au cours du dialogue initial, afin de faire varier sélectivement les deux paramètres (éventuellement un seul). La deuxième mesure est alors effectuée

et ainsi de suite jusqu'au terme de l'expérience ou jusqu'au "remplissage" complet de la mémoire DECTape à disposition.

Pour chaque mesure, un fichier individuel est créé et "sauvé" sur DECTape, ceci pour des raisons de sécurité (c'est-à-dire que toute l'information acquise avant une éventuelle panne de secteur ou d'appareillage est conservée). Chacun de ces fichiers porte un nom comprenant la valeur correspondante d'un des deux paramètres variables. Cette notation est suffisante, car généralement seul l'un des deux paramètres a une signification physique (par exemple position de la bobine Helmholtz), nous l'appellerons paramètre 1; l'autre ne servant qu'au réglage d'une partie de l'appareillage (par exemple ajustement de la tête large bande).

Chaque type d'impulsions est en fait représenté par un train d'impulsions programmé de la manière suivante :

$$NPUL1(I) = NPUL1START + I*STEP1$$

$$NPUL2(I) = NPUL2START + I*STEP2$$

où

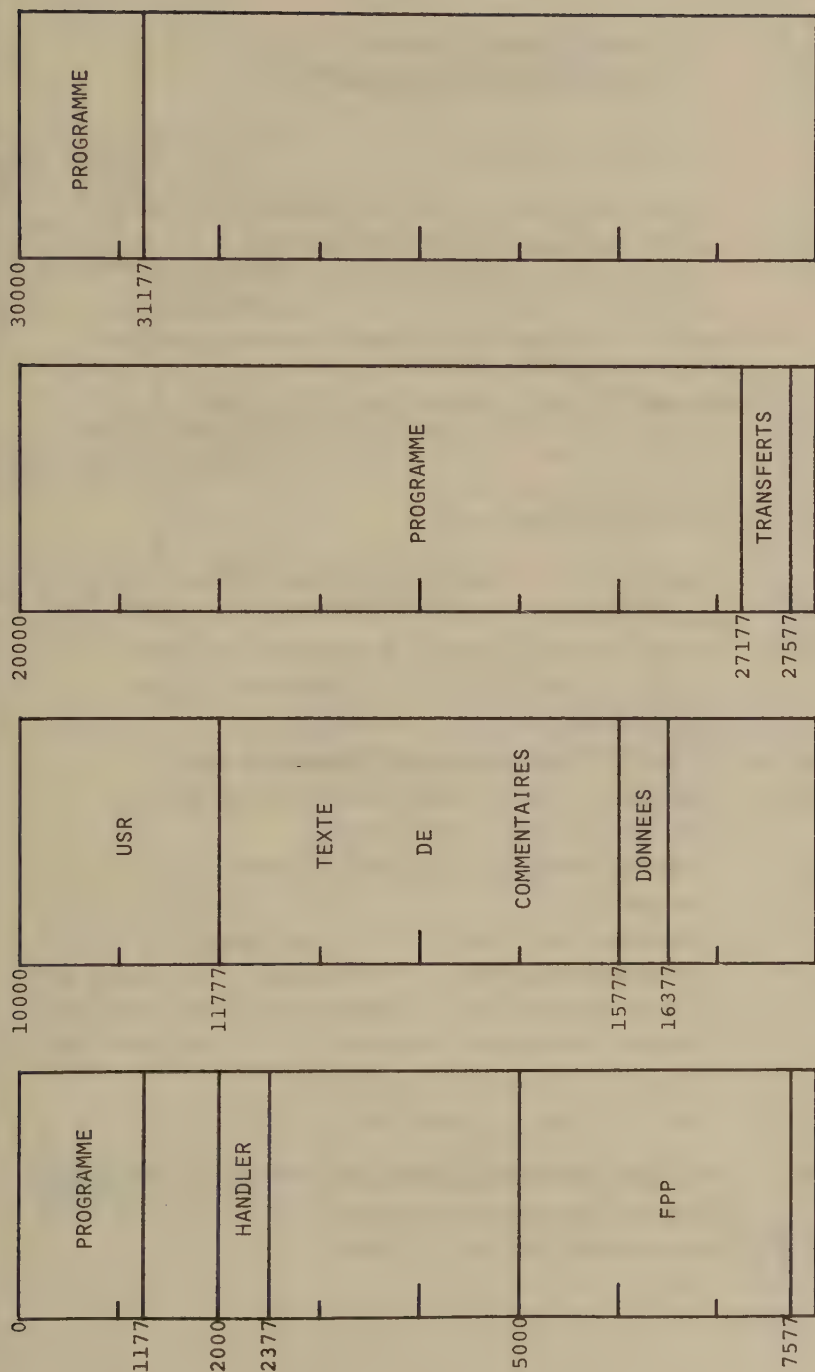
$$NPUL1START = NPUL1(1) - STEP1$$

et

$$NPUL2START = NPUL2(1) - STEP2$$

NPUL1(I) et NPUL2(I) sont les nombres d'impulsions du type 1 et 2 respectivement envoyés après la I<sup>ème</sup> mesure. Les valeurs NPUL1(1), NPUL2(1), STEP1 et STEP2 sont données lors du dialogue initial. Les formules linéaires ci-dessus, qui donnent à chaque étape le nombre d'impulsions nécessaire, sont tout à fait suffisantes pour les types d'expériences que nous avons choisis. Il faut remarquer que pour certaines expériences (par exemple étude en fonction de la température), le temps nécessaire au rétablissement de l'équilibre après l'incrémenta-tion de la valeur des paramètres peut être long. Pour cette raison, nous avons programmé une boucle d'attente de durée réglable, intervenant entre cette incrémenta-tion et la mesure suivante.

- Remarques:
- 1) Dans le but d'avoir une bonne classification et pour éviter tout mélange entre les bandes magnétiques, le dialogue initial est copié intégralement sur DECTape. Le programme est donc conçu pour lire ce fichier et le restituer intégralement au Teletype. Il est donc possible, pour chaque bande magnétique, de connaître, à chaque instant, quelles étaient les conditions exactes de l'expérience. De plus, une option permet d'effectuer le transfert DECTape → NICOLET de n'importe quel fichier DECTape.
  - 2) Si l'on désire interrompre une expérience en cours, on peut intervenir de deux manières au "Switch Register" du PDP :
    - a) SR = 7777 : le fichier est fermé immédiatement après le "remplissage" en cours du NICOLET sans atteindre le nombre total de balayages initialement choisi pour un couple donné des paramètres variables 1 et 2 (voir PLUFID).
    - b) SR = 7776 : le fichier n'est fermé qu'après que le nombre de balayages choisi initialement a été atteint pour le couple donné de paramètres du type 1 et 2 existant au moment de l'intervention au SR.
  - 3) Lorsqu'on est intervenu au SR, le fichier DECTape NAM1 est corrigé pour tenir compte de cette intervention.



IX - 2 - 2 - 2    ORGANIGRAMME SIMPLIFIE  
DEFINITION DES VARIABLES

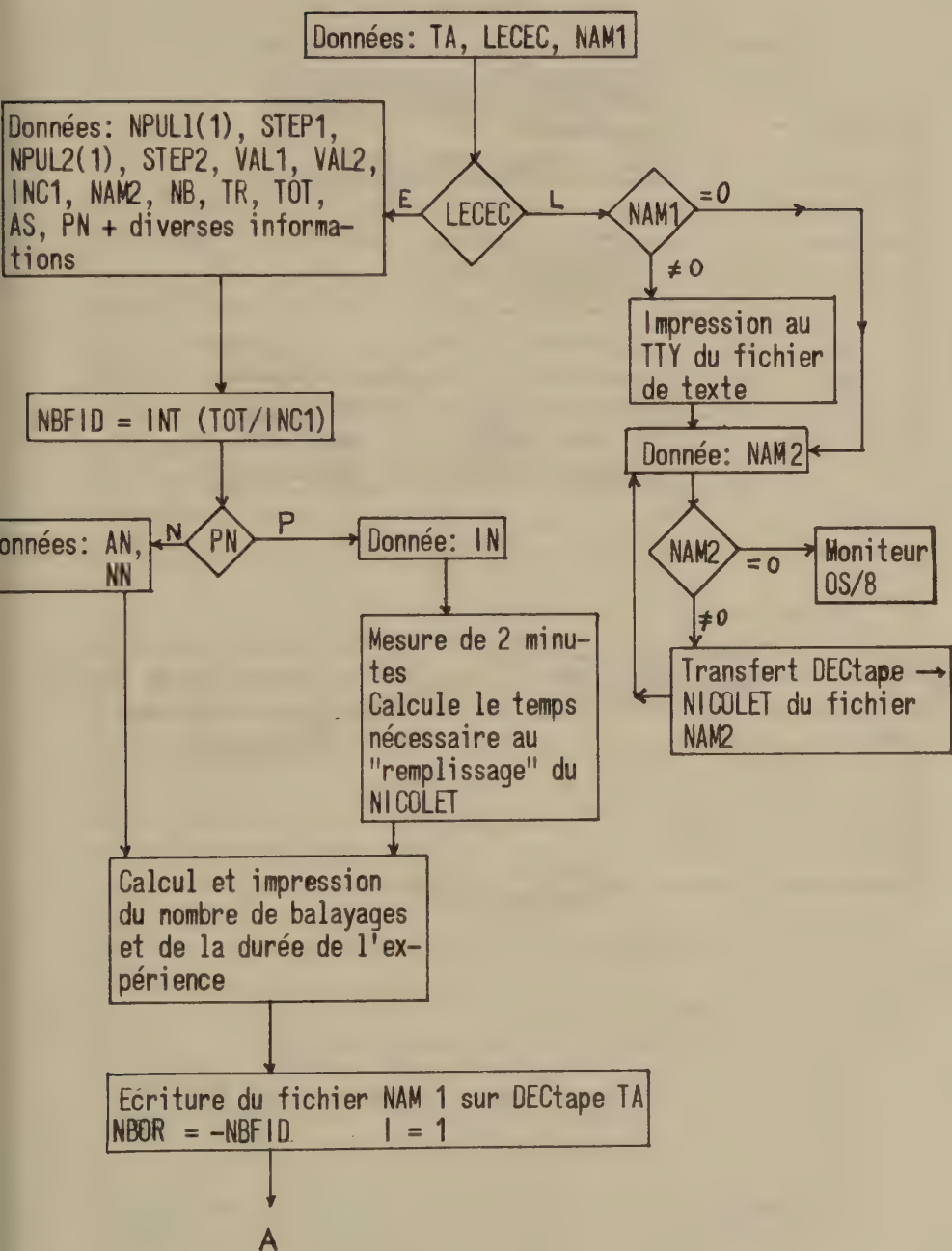
### Variables logiques :

|       |                                                                                                                    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| SR    | : valeur affichée au "Switch Register" du PDP                                                                      |
| AS    | : (A,S) —> (Avec,Sans) TRANSI-STORE                                                                                |
| TA    | : (O,l) —> lecture-écriture sur (DECTape O,<br>DECTape l)                                                          |
| PN    | : (P,N) —> comptage du nombre de balayages par<br>(PDP, NICOLET)                                                   |
| LECEC | : (L,E) —> Le programme est utilisé pour :<br>(lecture fichiers DECTape, exécution<br>et contrôle de l'expérience) |

Variables numériques :

|                                                                                                        |                                                                                                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NAM1                                                                                                   | : nom du fichier texte initial sur DECTape                                                     |
| NAM2                                                                                                   | : partie commune du nom des fichiers de données<br>expérimentales (quatre premiers caractères) |
| NB                                                                                                     | : nombre de points pris en considération pour<br>le transfert NICOLET → PDP                    |
| TR                                                                                                     | : délai Tr, temps séparant deux balayages                                                      |
| NPUL1(1)                                                                                               | : nombre initial d'impulsions agissant sur le<br>paramètre 1                                   |
| NPUL2(1)                                                                                               | : nombre initial d'impulsions agissant sur le<br>paramètre 2                                   |
| STEP1                                                                                                  | : incrément de NPUL1                                                                           |
| STEP2                                                                                                  | : incrément de NPUL2                                                                           |
| VAL1                                                                                                   | : valeur initiale du paramètre 1                                                               |
| VAL2                                                                                                   | : valeur initiale du paramètre 2                                                               |
| INC1                                                                                                   | : valeur d'incrément de nom                                                                    |
| TOT                                                                                                    | : variation totale du paramètre 1                                                              |
| Si $PN \equiv N$ : AN:nombre de balayages sélectionné par le NICOLET<br>NN:nombre de fois AN balayages |                                                                                                |
| Si $PN \equiv P$ : IN:intensité désirée du signal                                                      |                                                                                                |





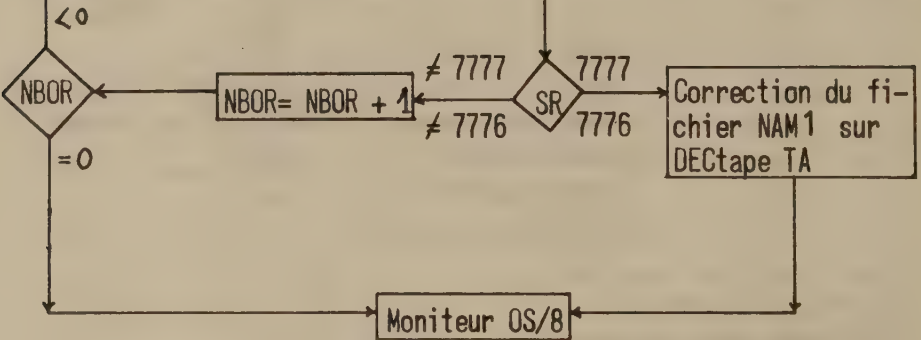


A

Construction du nom du fichier  
expérimental  
 $NOM = f(NAM2, INC1, NBOR)$

Exécution de  
PLUFID

Calcul de NPUL1 (I) et NPUL2 (I)  
Emission de NPUL1 (I) impulsions 1  
Emission de NPUL2 (I) impulsions 2



IX - 2 - 3    AUTOMATION COMPLETE DES EXPERIENCES D'ECHOS  
DE SPINS POUR LA DETERMINATION DES TEMPS  $T_1$   
ET  $T_2$ , AINSI QUE LES PHENOMENES DE DOUBLE  
RESONANCE ET PROGRAMME ECHO

Avant de disposer du PDP 8/E 16K avec DECTapes, comme décrit dans la partie "Appareillage", nous ne possédions qu'un PDP 8/L 4K, lequel ne permettait de stocker les résultats que sous forme de "paper tapes". L'acquisition d'un mini-ordinateur plus puissant n'était pas prévue à l'époque et nous avons développé un programme ASSEMBLEUR qui exploitait au mieux la configuration PDP 8/L - 4K - NICOLET alors à disposition /9/. Ce programme effectuait l'investigation automatique de l'enveloppe des échos de spins RÔN. La faible mémoire à disposition (4K) et la manière de stocker l'information et les programmes (paper tapes) nous avaient orientés vers l'écriture d'un programme dont les performances étaient évidemment limitées.

L'acquisition du PDP 8/E 16K et des unités de DECTapes nous a permis d'envisager l'élaboration d'un programme dont les performances sont sans comparaison avec celui cité ci-dessus, tant en ce qui concerne les expériences effectuées que le stockage et le traitement des données. L'analyse détaillée des échos de spins, inenvisageable sur le PDP 8/L, se fait d'une manière approfondie avec le programme ECHO, écrit spécifiquement pour la nouvelle configuration.

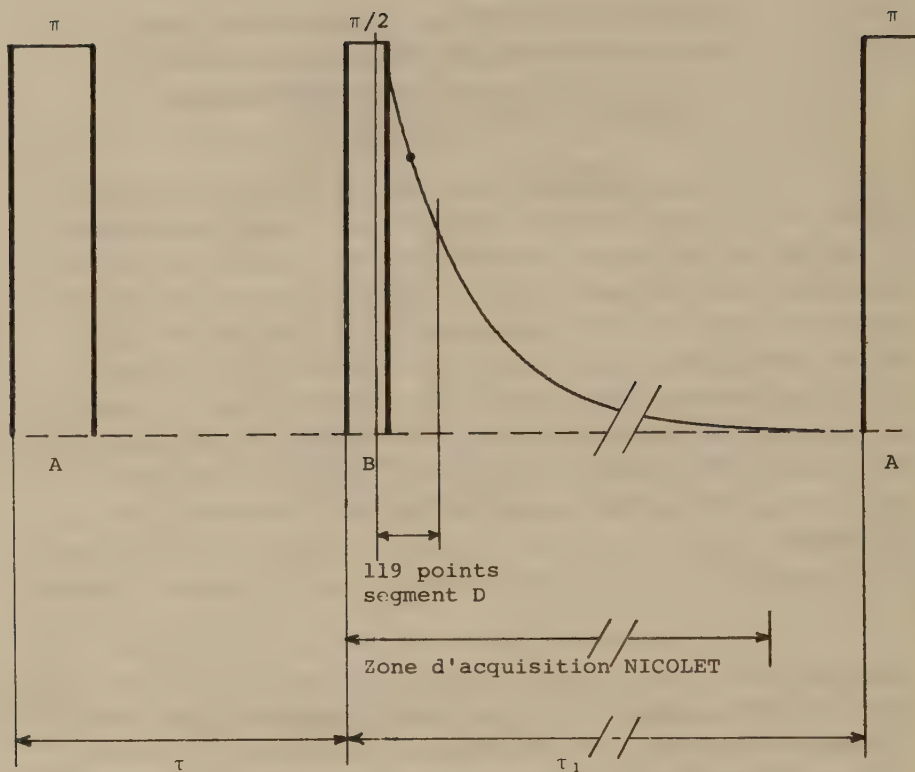
IX - 2 - 3 - 1    DESCRIPTION DES TROIS EXPERIENCES

a) Détermination du temps de relaxation  $T_1$

Ce programme est conçu pour déterminer  $T_1$  selon deux manières :

- i) séquence d'impulsions :  $(\pi \xrightarrow{\tau} \pi/2 \xrightarrow{T_1})_n$   
les temps  $\tau$  et  $T_1$  sont tels que :  $\tau + T_1 = T_r$

L'expérience consiste à appliquer de manière répétitive (intervalle  $T_r$ ) un groupe de deux impulsions porteuses de la fréquence de résonance qui, par analogie à la RMN sont de types  $\pi$  et  $\pi/2$  respectivement.

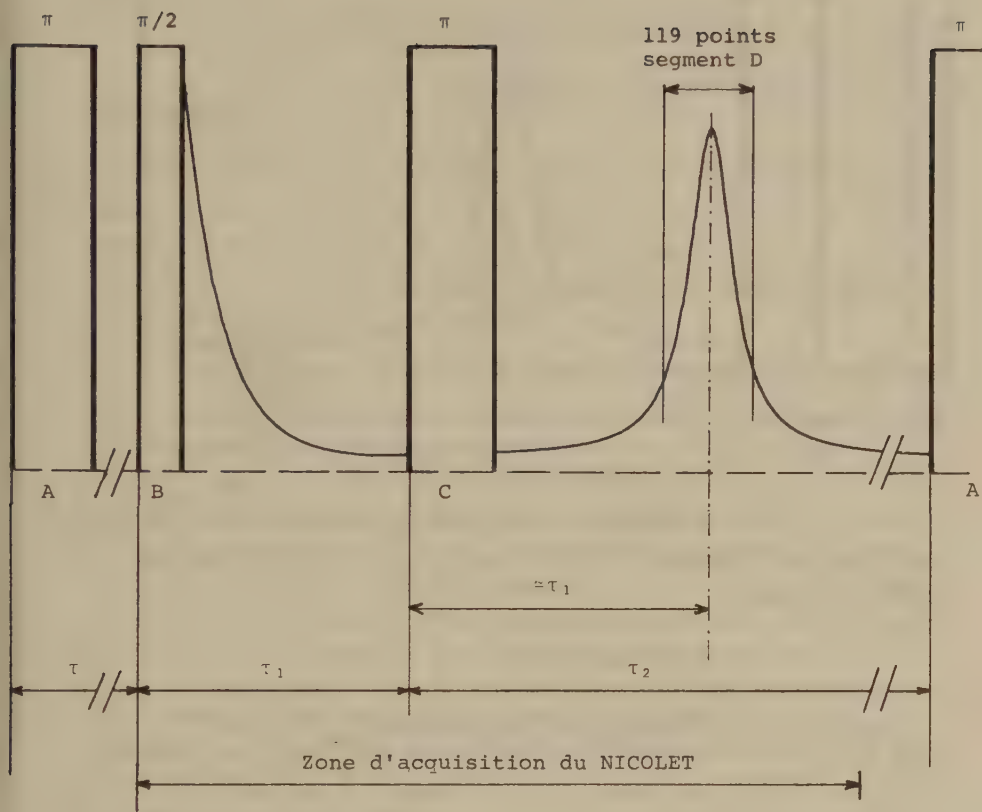


La magnétisation résultant de l'action des deux impulsions A et B est une décroissance libre qui suit directement l'impulsion B.

L'expérience consiste à investiguer le signal pour différentes valeurs de  $\tau$ . Les points conservés sur DECTape par le programme sont ceux du segment D.

- ii) séquence d'impulsions :  $(\pi \xrightarrow{\tau} \pi/2 \xrightarrow{\tau_1 \tau_2})_n$   
avec  $\tau$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  tels que  $\tau + \tau_1 + \tau_2 = Tr$

La séquence est semblable à celle de i), mais une impulsion  $\pi$  suit de très près l'impulsion  $\pi/2$  ( $\tau_1 \ll \tau$ ) et provoque ainsi l'apparition d'un écho. Le segment D est alors centré sur lui.



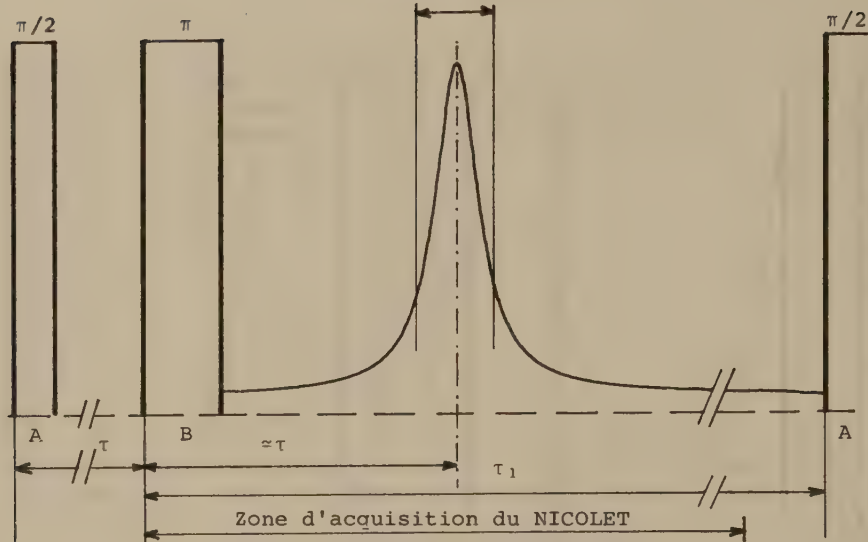
On investigate l'écho pour différentes valeurs de  $\tau$ , le temps  $\tau_1$  étant constant. Le segment C est stocké sur DECTape.

b) Détermination du temps de relaxation  $T_2$

Séquence d'impulsions:  $(\pi/2 \xrightarrow{\tau} \pi \xrightarrow{\tau_1})_n$

avec  $\tau$  et  $\tau_1$  tels que  $\tau + \tau_1 = T_r$ .

L'impulsion  $\pi$  renverse le processus de perte de cohérence de phase et provoque ainsi une refocalisation de l'aimantation induite, ce qui se manifeste sous la forme d'un écho.



On investigate l'écho pour différentes valeurs de  $\tau$ .  
La position du segment D est calculée par le programme, car elle se déplace.

### c) Double résonance

La séquence d'impulsion est la même que dans le cas b). L'investigation du signal ne se fait plus par rapport à  $\tau$ , car il est constant, mais par rapport à une deuxième fréquence d'excitation (continue ou pulsée), dont la valeur varie à chaque mesure.

## IX - 2 - 3 - 2    DESCRIPTION DU PROGRAMME ECHO

Ce programme est conçu pour effectuer les opérations suivantes :

- Gestion complète des mesures jusqu'à la fin de l'expérience.
- Simultanément à ces opérations, un stockage sur DECTape avec début d'analyse, celle-ci étant nécessaire car il n'est pas possible de stocker, dans son état primitif, toute l'information expérimentale significative.
- A la fin de l'expérience, un complément d'analyse est effectué.
- Restitution des résultats sous diverses formes, en exploitant les possibilités à disposition.

Remarque : Comme pour les programmes précédents (ainsi que les suivants), il n'est pas possible de donner ici tous les détails du programme et il n'est décrit que dans les grandes lignes. Pour une meilleure compréhension du programme la lecture du "listing" est nécessaire. Par exemple, nous ne décrivons pas les différentes options et variantes obtenues au moyen du procédé "Octal Debugging Technique".

### Structure du fichier DECTape

Un fichier DECTape (NAM) est créé pour chaque expérience conduite par ce programme. Chaque signal enregistré pour une valeur du paramètre l a ses points les plus significatifs stockés sur un bloc DECTape du fichier NAM; ce bloc comprend :

119 points en format fixe double précision (segment D)

6 valeurs flottantes - 23-bits :

|        |                                              |
|--------|----------------------------------------------|
| INTECH | intensité de l'écho                          |
| POSECH | position de l'écho                           |
| NODIGI | numéro du "digit B"                          |
| NOECH  | numéro du signal                             |
| BASG   | ligne de base située à "gauche" du segment D |
| BASD   | ligne de base située à "droite" du segment D |

Les sept premiers blocs du fichier NAM sont réservés au stockage ultérieur des six valeurs flottantes - 23 bits de chaque signal. Ainsi leur accès est nettement plus rapide lors de leur analyse. Le fichier NAM comportera donc au maximum 106 blocs, le BRUKER ne permettant (limitation unité d'impulsions "B") que l'exécution de 99 situations expérimentales différentes automatisables.

## 1) Gestion des expériences

Après le dialogue initial au Teletype, le programme crée le fichier vierge NAM et l'inscrit définitivement dans le "directory" /6, 7/, ceci afin de conserver les informations expérimentales déjà acquises avant une éventuelle panne de secteur ou d'appareillage.

L'appareillage étant réglé pour effectuer la mesure du premier signal, le programme calcule la position de la zone intéressante du signal courant, en particulier pour les échos. Cette position est calculée sur la base des écarts des positions des deux échos-tests (voir organigramme) par rapport à leurs positions théoriques. Le programme fait alors démarrer la mesure, son résultat est stocké sur DECTape, l'incréméntation de l'unité d'impulsions "B" a lieu, la mesure reprend, et ainsi de suite. (Voir organigramme de gestion de l'expérience)

## 2) Premier tri des informations

A cause des risques de pannes de secteur et d'appareillage, l'expérience étant relativement longue (plusieurs heures), cette partie du programme n'est pas exécutée automatiquement à la fin de la gestion des mesures.

Ce premier tri consiste à réunir en une seule partie les six variables flottantes se trouvant à la fin de chaque bloc DECTape et à les placer dans les sept premiers blocs DECTape du fichier NAM (voir organigramme FINFIC).



### 3) Restitution des résultats

L'utilisation systématique des DECTapes pour le stockage des informations expérimentales permet via le système PDP-NICOLET une analyse très performante des résultats. Nous avons choisi de les restituer selon quatre procédés principaux :

#### a) impression au Teletype :

- i) de tout ou partie des sept premiers blocs du fichier NAM
- ii) de tout ou partie du contenu NICOLET (pour transfert DECTape → NICOLET, voir b) et c)).

#### b) Différentes manières de restituer la forme générale contractée des signaux en fonction des trois grandeurs : INTECH, BASD, BASG de chaque signal.

On définit les grandeurs :

$$\overline{\text{BASD}} = \sum_{I=1}^{\text{NBEC}} \text{BASD} (I); \quad \overline{\text{BASG}} = \sum_{I=1}^{\text{NBEC}} \text{BASG}(I)$$

$$\overline{\text{BASE}} = (\overline{\text{BASD}} + \overline{\text{BASG}}) / 2$$

Suivant les conditions expérimentales, il est nécessaire de tenir compte de certains éléments plutôt que d'autres dans le groupe :

(INTECH, BASD, BASG,  $\overline{\text{BASD}}$ ,  $\overline{\text{BASG}}$ ,  $\overline{\text{BASE}}$ )

On construit ainsi la fonction :

$$\begin{aligned} F(I) = & C1.\text{INTECH} (I) - C2.\text{BASD} (I) - C3.\text{BASG} (I) \\ & - C4. (\text{BASD} (I) + \text{BASG} (I)) / 2 - C5.\overline{\text{BASD}} - C6. \overline{\text{BASG}} \\ & - C7. \overline{\text{BASE}} + C8. \text{BASD} (I) + C9. \text{BASG} (I) + \\ & C10. (\text{BASD} (I) + \text{BASG} (I)) / 2 \end{aligned}$$

Les Ci sont des valeurs binaires valant 0 ou 1. La "grille" des Ci est fabriquée suivant la valeur donnée à OPTION :

OPTION = 1:  $\rightarrow C1 = 1, \quad C1 = 0, \forall i = 2 - 10$   
 OPTION = 2:  $\rightarrow C1 = C2 = 1, \quad C1 = 0, \forall i = 3 - 10$   
 OPTION = 3:  $\rightarrow C1 = C3 = 1, \quad C1 = 0, \forall i = 2, 4 - 10$   
 OPTION = 4:  $\rightarrow C1 = C4 = 1, \quad C1 = 0, \forall i = 2, 3, 5 - 10$   
 OPTION = 5:  $\rightarrow C1 = C5 = 1, \quad C1 = 0, \forall i = 2-4, 6-10$   
 OPTION = 6:  $\rightarrow C1 = C6 = 1, \quad C1 = 0, \forall i = 2-5, 7-10$   
 OPTION = 7:  $\rightarrow C1 = C7 = 1, \quad C1 = 0, \forall i = 2-6, 8-10$   
 OPTION = 8:  $\rightarrow C8 = 1, \quad C1 = 0, \forall i = 1-7, 9-10$   
 OPTION = 9:  $\rightarrow C9 = 1, \quad C1 = 0, \forall i = 1-8, 10$   
 OPTION = 10:  $\rightarrow C10 = 1, \quad C1 = 0, \forall i = 1-9$

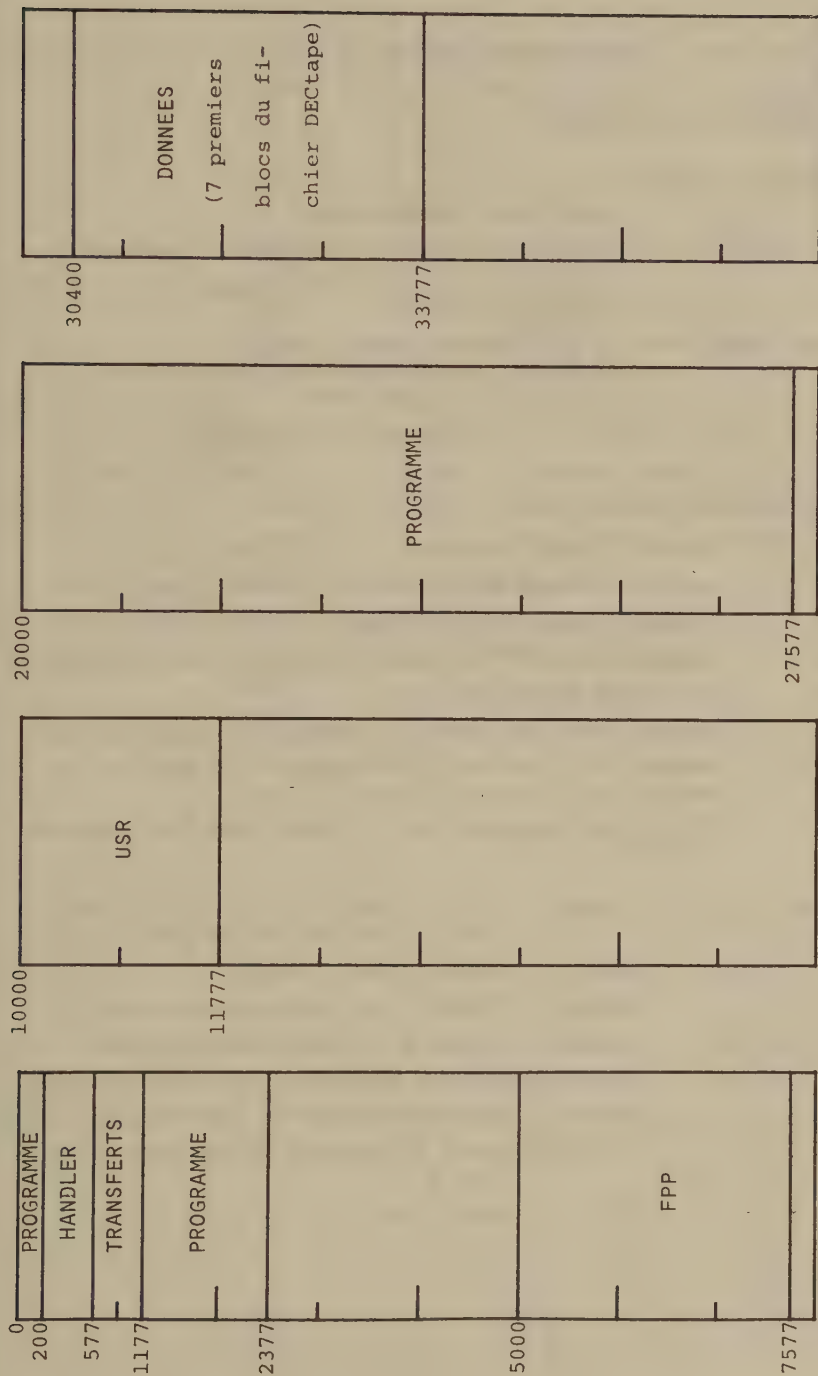
Ces différentes options se révèlent nécessaires suivant les cas car, par exemple, il est nécessaire de vérifier que les éventuelles modulations d'un signal contracté ne proviennent pas de variations de "dérive" de l'appareil, mais ont bien une signification physique.

c) Transfert dans le NICOLET de tout ou partie des 119 points de chaque bloc DECTape pour un nombre d'échos choisi, compris entre les limites ECDEP, ECFIN. Ceci permet :

i) de vérifier si le sommet de l'écho est bien au centre du segment D; si ce n'est pas le cas, l'option d) permet d'y remédier;

ii) l'étude de l'évolution de la forme et de la largeur des échos.

d) Calcul de INTECH sur  $(2 \times \text{NBSIDE} + 1)$  points pour les échos compris entre ECDEP et ECFIN; la position du centre est choisie et permet de corriger une erreur expérimentale. Ces nouvelles valeurs de INTECH peuvent alors être prises en considération par toutes les autres options.



IX - 2 - 3 - 4    ORGANIGRAMME SIMPLIFIE

Définition des variables :

Variables logiques :

AS     : (A,S)    → (Avec,Sans) TRANSI-STORE  
TA     : (O,1)    → Lecture-écriture sur DECTape 0, DECTape 1)  
PN     : (P,N)    → Comptage du nombre de balayages par  
                      (PDP, NICOLET)  
LECEC : (L,E)    → Le programme est utilisé pour :  
                      (lecture fichier DECTape, Exécution et  
                      gestion de l'expérience)  
PROG   : (1,2,3) → Option ( $T_1$ ,  $T_2$ , double résonance)

Variables numériques :

NAM     : nom du fichier DECTape  
TR     : délai  $T_r$ , temps séparant deux trains d'impulsions  
NPUL1   : nombre d'impulsions agissant sur le paramètre 1  
NPUL2(1) : nombre initial d'impulsions agissant sur paramètre 2  
STEP2   : incrément de NPUL2  
NBA     : nombre de points dans une mesure de ligne de base  
ESBA    : espace intérieur entre le sommet de l'écho et la  
          mesure de la ligne de base  
LPUL    : durée de l'impulsion et du temps mort (en adresses  
          NICOLET)

Si  $PROG \equiv (1,2)$  : DIGDEP : valeur initiale du "digit" unité  
                                  d'impulsions "B" du BRUKER  
                  NBEC    : nombre d'échos désiré  
                  DIGPRE : "Digit B" du premier écho-test  
                  DIGSEC : "Digit B" du deuxième écho-test  
                  ADPRE : Adresse NICOLET du premier écho-test  
                  ADSEC : Adresse NICOLET du deuxième écho-test  
                  DURDIG : Unité de séparation des impulsions  
                                  A et B  
                  DT     : dwell time

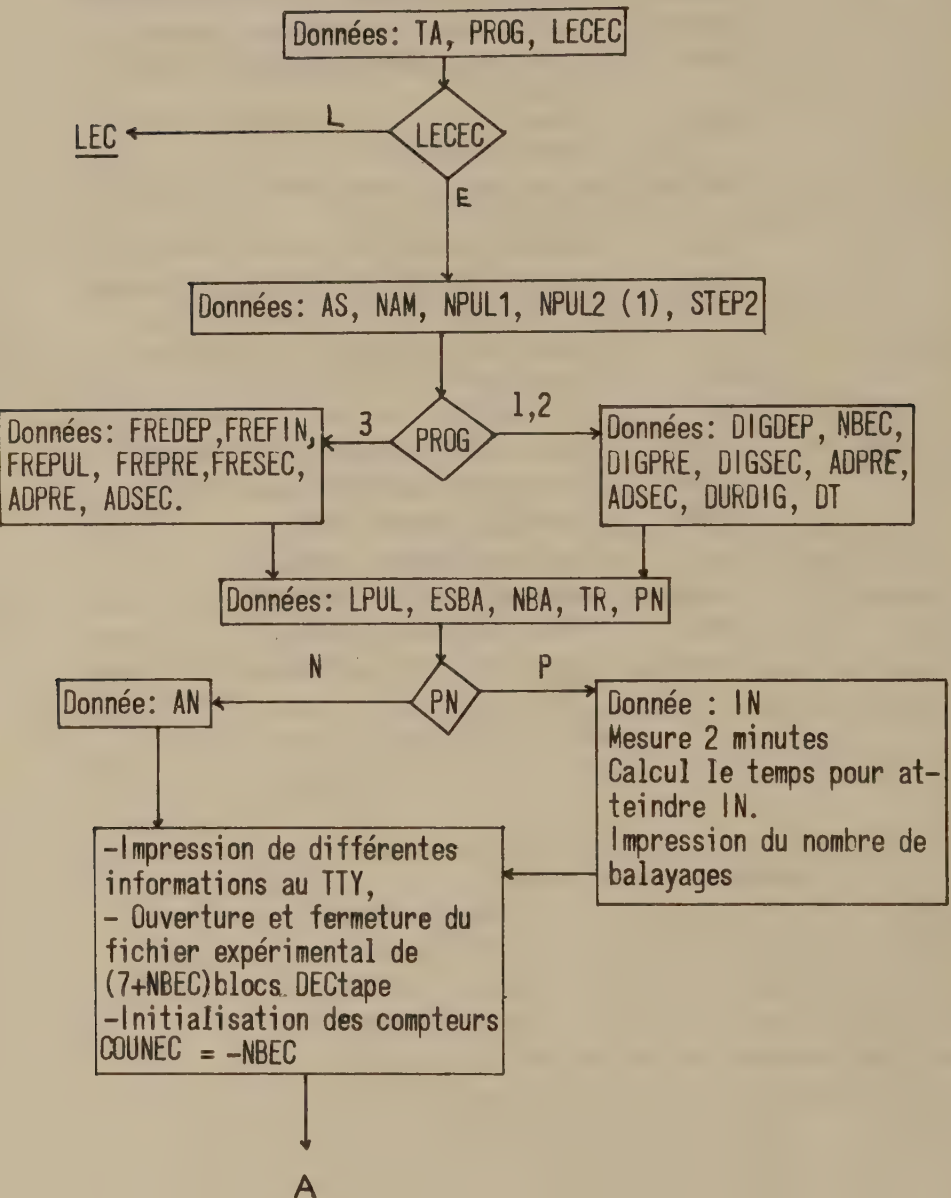
Si  $PROG \equiv 3$  : FREDEP : valeur initiale de la basse fréquence  
FREFIN : valeur finale de la basse fréquence  
FREPUL : unité d'incrémentation de la basse fréquence  
FREPRE : valeur de la basse fréquence pour le premier écho-test  
FRESEC : valeur de la basse fréquence pour le deuxième écho-test  
ADPRE : Adresse NICOLET du premier écho-test  
ADSEC : Adresse NICOLET du deuxième écho-test

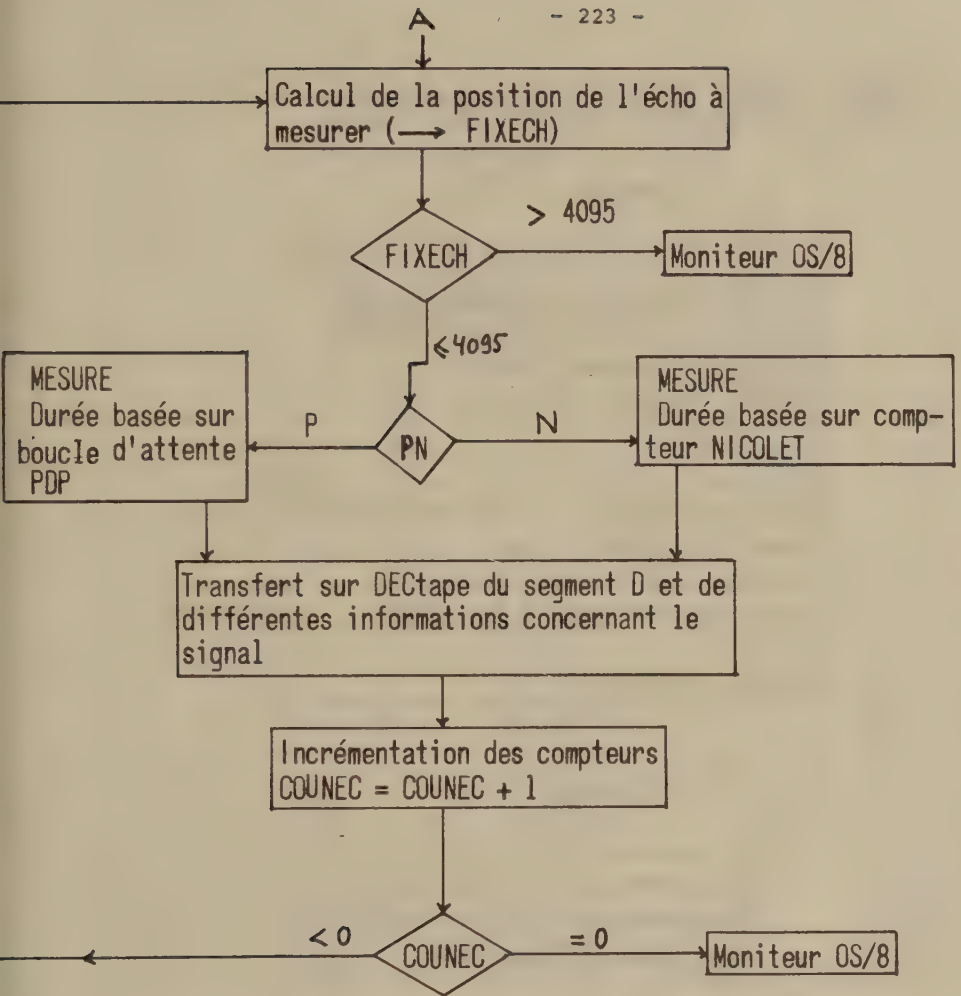
Si  $PN \equiv N$  : AN : nombre de balayages sélectionné par le NICOLET

Si  $PN \equiv P$  : IN : intensité désirée pour le premier écho

Si  $LECEC \equiv L$  : OPTION : mode de présentation des résultats  
DEPNIC : adresse de départ dans le NICOLET  
ECDEP : numéro du premier écho  
ECFIN : numéro du dernier écho  
FINNIC : adresse finale du NICOLET  
PMIL : point milieu de l'écho  
NBSIDE : nombre de points de chaque côté de PMIL

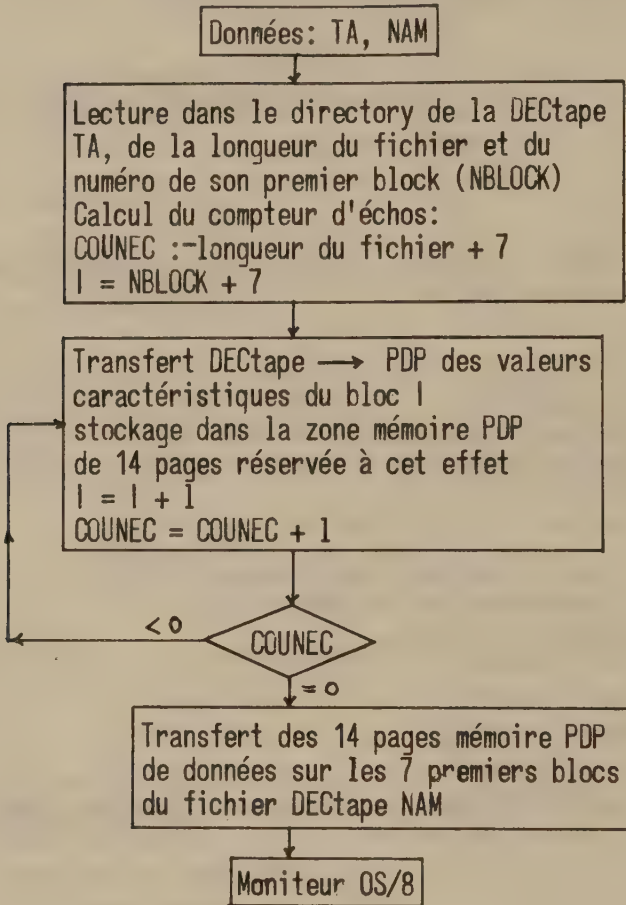
Gestion de l'expérience.

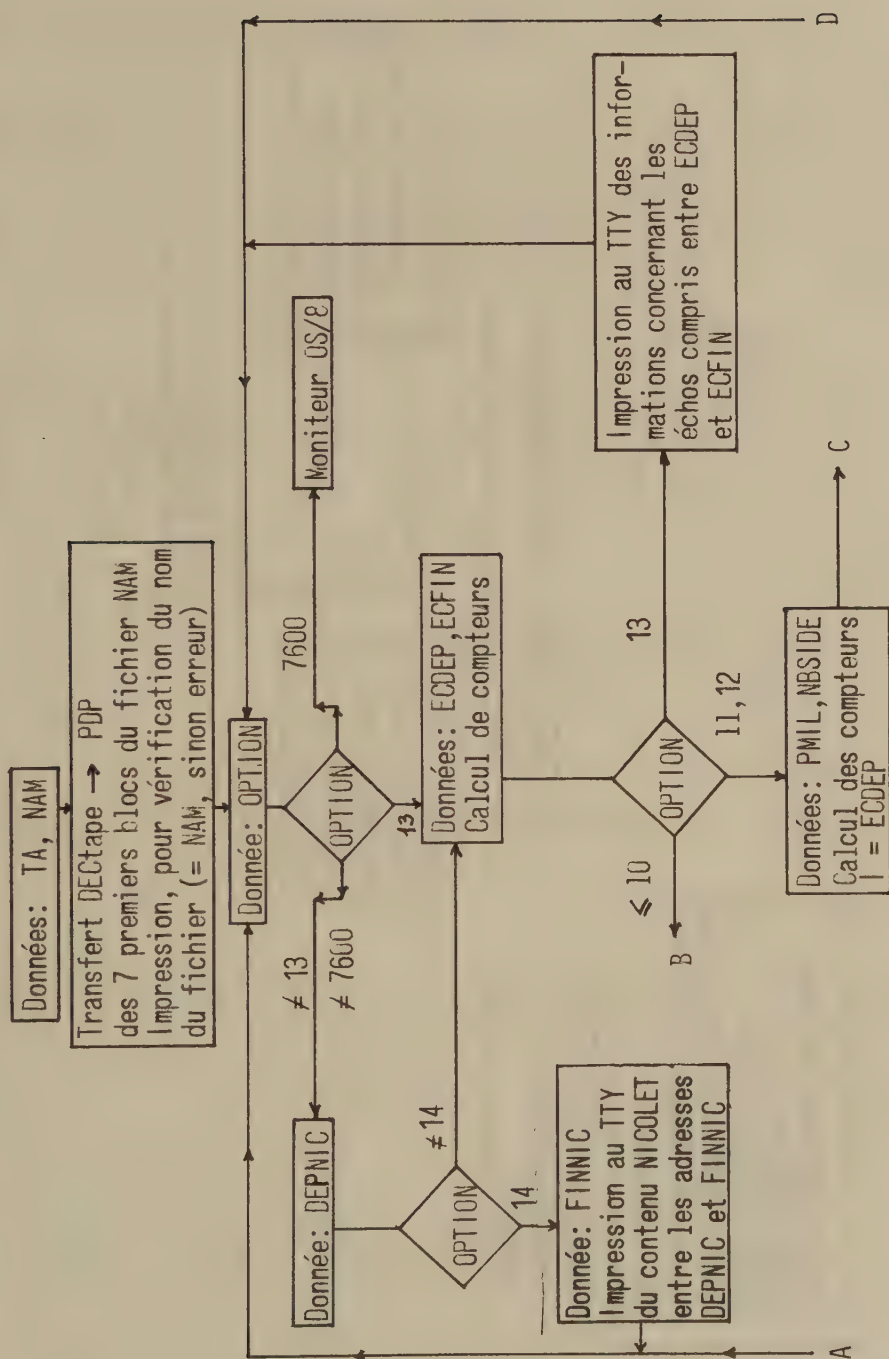


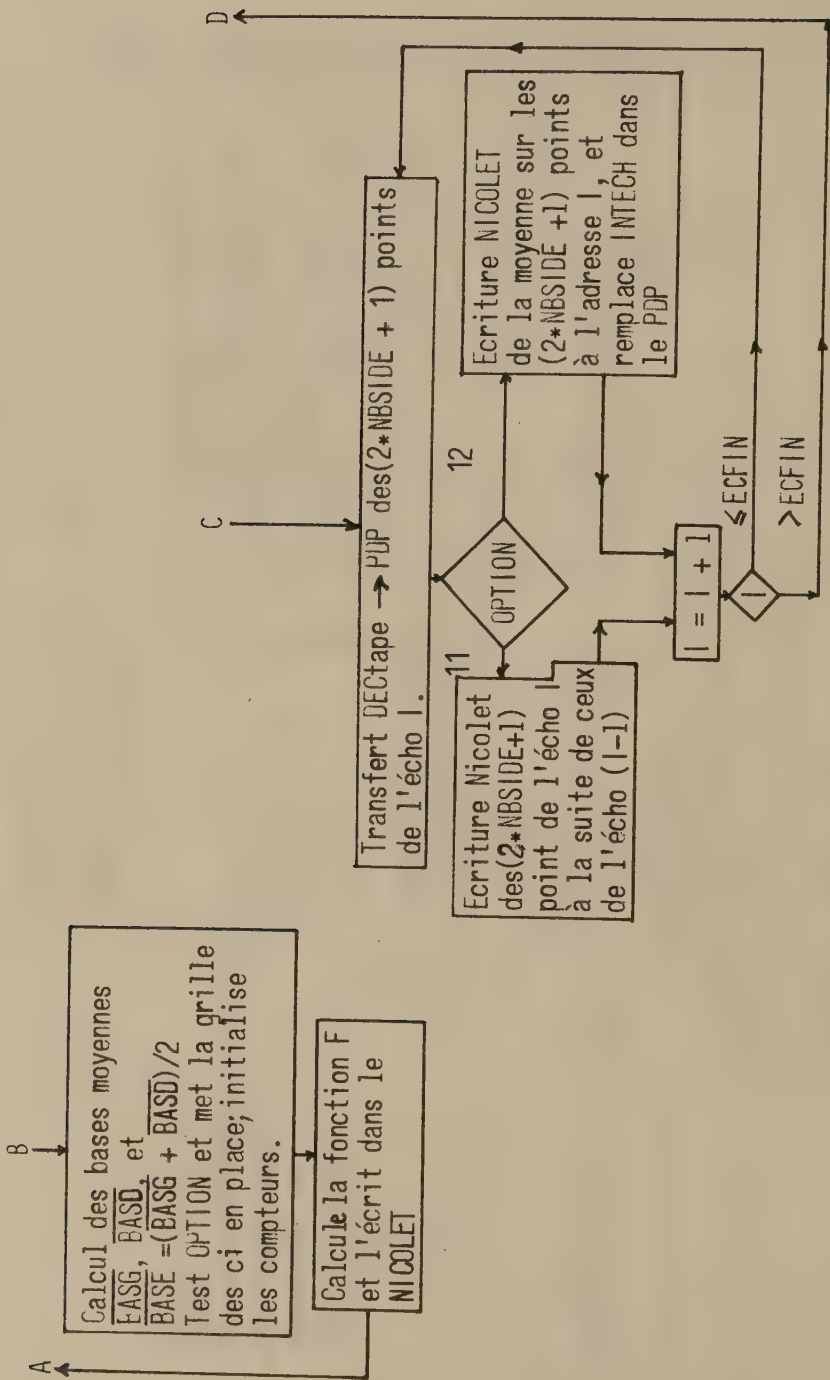




FINFIC routine de terminaison de fichiers.







# IX - 3    TRAITEMENT DES DONNEES - THEORIE

Le traitement du signal constitue à lui seul un vaste domaine de recherche à part entière; de très nombreux travaux sont publiés chaque année. Etant donné que nous avons dû développer entièrement le traitement dont nous avons besoin, il est essentiel d'avoir une bonne connaissance de ces méthodes pour les adapter d'une manière efficace et rationnelle.

Les signaux temporels obtenus par l'expérience sont souvent compliqués et jamais d'une interprétation immédiate. Plusieurs méthodes d'analyse de tels signaux sont envisageables, mais la première à utiliser consiste à calculer la Transformée de Fourier, laquelle restitue le spectre en fréquence du signal.

## IX - 3 - 1    ANALYSE DE FOURIER    /10-29/

Soit  $F(t)$  la fonction expérimentale définie sur l'intervalle  $(t_0, t_0 + T)$ , où  $t_0$  est le temps initial pour l'acquisition du signal et  $T$  la durée du signal.

La série de fonctions  $\{U_n(t)\} \equiv \{U_0(t), U_1(t) \dots\}$  orthogonales sur l'intervalle  $(t_0, t_0 + T)$  permet de représenter  $F(t)$  par :

$$F(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n U_n(t) \quad (9-3-1)$$

Dans l'analyse de Fourier, les fonctions orthogonales  $U_n(t)$  sont les fonctions trigonométriques sinus et cosinus :

$$F(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (a_n \cos(2\pi\nu_0 n t) + b_n \sin(2\pi\nu_0 n t))$$

$$\text{où } \nu_0 = 1/T \quad (9-3-2)$$

à partir de cette relation et des propriétés d'orthogonalité des fonctions sinus et cosinus, on montre :

$$a_0 = \frac{1}{T} \int_T F(t) dt; b_0 = 0$$

$$a_n = \frac{2}{T} \int_T F(t) \cos (2\pi v_0 n t) dt \quad (9-3-3)$$

$$b_n = \frac{2}{T} \int_T F(t) \sin (2\pi v_0 n t) dt$$

où la notation  $\int_T$  signifie  $\int_{t_0}^{t_0 + T}$

En utilisant :

$$\cos \alpha = (\exp (i\alpha) + \exp (-i\alpha))/2 \quad (9-3-4)$$

et

$$\sin \alpha = (\exp (i\alpha) - \exp (-i\alpha))/2$$

on obtient :

$$F(t) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \{c_n e^{i2\pi v_0 n t} + c_{-n} e^{-i2\pi v_0 n t}\} \quad (9-3-5)$$

$$\text{avec } c_n = (a_n - ib_n)/2 \text{ et } c_{-n} = \bar{c}_n = (a_n + ib_n)/2 \quad (9-3-6)$$

$$\text{ainsi } F(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{i2\pi v_0 n t} \quad (9-3-7)$$

A partir de (3), il vient :

$$c_n = \frac{1}{T} \int_T F(t) e^{-i2\pi v_0 n t} dt \quad (9-3-8)$$

L'ensemble  $\{c_n\}$  est le spectre en fréquence du signal  $F(t)$ . Les termes en cosinus et sinus de la relation (8) sont les parties réelles, respectivement imaginaires du spectre  $\{c_n\}$ .

Pour des valeurs finies de  $T$ , le spectre est discret, les  $c_n$  sont séparés de  $v_0 = 1/T$ .

Une autre manière d'écrire  $F(t)$  est :

$$F(t) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} M_n \cos(2\pi \nu_n t + \phi_n) \quad (9-3-9)$$

où

$$M_n = (a_n^2 + b_n^2)^{1/2} \quad \text{et} \quad \phi_n = \arctg(-b_n/a_n) \quad (9-3-10)$$

$$a_n = M_n \cos \phi_n \quad \text{et} \quad b_n = -M_n \sin \phi_n$$

$M \equiv \{M_n\}$  est le spectre d'amplitude (aussi appelé spectre de puissance ou module) et  $\phi = \{\phi_n\}$  est le spectre de phase.

Lorsque  $T \rightarrow \infty$ , les relations (7) et (8) s'écrivent :

$$F(t) = \frac{1}{2\pi a} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (9-3-11)$$

$$G(\omega) = a \int_{-\infty}^{+\infty} F(t) e^{-i\omega t} dt \quad (9-3-12)$$

où la constante  $a$  vaut habituellement : 1,  $1/2\pi$  ou  $(2\pi)^{-1/2}$

Les relations (11) et (12) expriment les Transformations de Fourier des fonctions  $G(\omega)$  et  $F(t)$  respectivement.

Remarque : De par sa signification physique, une fréquence est toujours positive; le fait que la relation (11) considère des fréquences négatives est une fiction commode, permettant de retrouver un signal réel à partir de deux signaux complexes conjugués.

#### IX - 3 - 1 - 1 SIGNAUX CAUSAUX /30/

Les signaux obtenus lors de nos expériences sont des signaux causaux, c'est-à-dire qu'ils n'existent pas avant un temps  $t = t_0$ . C'est pour la commodité des calculs qu'on les définit sur la totalité de l'axe des temps.

# IX - 3 - 1 - 2 SERIES FINIES

La relation (2) n'est vraie que lorsque la somme porte de zéro à l'infini. En pratique, ceci n'est pas applicable et on somme un nombre fini de termes. La relation (2) s'écrit alors :

$$F'(t) = \sum_{n=0}^m (a_n \cos(2\pi\nu_0 nt) + b_n \sin(2\pi\nu_0 nt)) \quad (9-3-13)$$

Le problème consiste à ajuster les paramètres  $a_n$  et  $b_n$ , afin que  $F'(t)$  approche le plus possible  $F(t)$ . En appliquant la méthode des moindres carrés, la meilleure série de coefficients  $a_n$  et  $b_n$  est obtenue en minimisant l'expression :

$$\Delta_m = \int_T \{F(t) - F'(t)\}^2 dt \quad (9-3-14)$$

$$\text{avec } T = 1/\nu_0$$

par rapport aux  $a_n$  et  $b_n$ ; nous obtenons :

$$\frac{\partial \Delta_m}{\partial a_p} = 0 \longrightarrow \int_T \{F(t) - F'(t)\} \cos(2\pi\nu_0 pt) dt = 0 \quad (9-3-15)$$

$$\frac{\partial \Delta_m}{\partial b_p} = 0 \longrightarrow \int_T \{F(t) - F'(t)\} \sin(2\pi\nu_0 pt) dt = 0 \quad (9-3-16)$$

La résolution des équations (15) et (16) donne là aussi les solutions (3). La grandeur  $\Delta_m$ , qui mesure la qualité de l'approximation, diminue lorsque  $m$  augmente et devient nulle lorsque  $m \longrightarrow \infty$ .

# IX - 3 - 1 - 3 APPLICATION AUX SIGNAUX TRANSITOIRES NON PERIODIQUES

Les signaux que nous avons à traiter sont des signaux causaux transitoires non périodiques, dont l'existence est limitée dans le temps sur un intervalle  $(t_0, t_0 + T)$ , noté pour simplifier  $(0, T)$ . On sait que le signal est nul en dehors



de cet intervalle, donc connaître le signal sur cet intervalle équivaut à sa connaissance totale et on peut connaître son spectre avec une finesse aussi grande que l'on veut. Etant donné que la représentation temporelle est souvent peu explicite, il est profitable d'utiliser la représentation fréquentielle. Ce changement de représentation s'effectue au moyen de la Transformation de Fourier. Il est important de noter que les deux représentations temporelle et fréquentielle du signal possèdent rigoureusement la même information et on choisit, suivant les cas, la représentation la mieux adaptée.

#### IX - 3 - 1 - 4 PROPRIETES DE LA TRANSFORMATION DE FOURIER (TF)

L'opération de Transformation de Fourier possède un certain nombre de propriétés qu'il est indispensable de connaître si l'on veut effectuer le traitement du signal de manière cohérente et adaptée à chaque cas traité.

Soit  $U(t)$ ,  $V(t)$  deux fonctions du temps et  $H(v)$ ,  $K(v)$  leur Transformée de Fourier correspondante. Les différentes propriétés de la TF (notée  $\longleftrightarrow$ ) sont :

$$\begin{aligned} \text{i) } \underline{\text{linéarité}} : U(t) &\longleftrightarrow H(v) \\ V(t) &\longleftrightarrow K(v) \end{aligned}$$

entraîne :

$$a.U(t) + b.V(t) \longleftrightarrow a.H(v) + b.K(v) \quad (9-3-17)$$

Cette propriété est fondamentale dans le traitement de nos signaux. Elle exprime le fait que l'addition de différentes informations linéairement indépendantes dans le domaine temporel se retrouvent dans le domaine spectral avec la même indépendance linéaire. De plus, elle permet de simplifier certains calculs, par exemple, soit  $U(t)$  un signal temporel de plusieurs raies. Si  $H(v)$  présente des raies nettement séparées et que l'on ne s'intéresse qu'à l'une d'elles que nous noterons  $A$ , on masque dans le domaine spectral toutes les raies sauf  $A$ ,

H (v) devient H' (v), on effectue la transformée inverse  $U' (t) \longleftarrow H' (v)$ ; la fonction expérimentale U'(t) est un interférogramme sur lequel on peut ajuster une fonction avec une très grande précision, par la méthode des moindres carrés et connaître ainsi les grandeurs caractéristiques que sont : la largeur de la raie, sa forme, sa phase et sa fréquence.

$$\begin{aligned} \text{ii) similitude : } U(t) &\xleftrightarrow{\hspace{1cm}} H(v) \\ \text{entraîne : } U(at) &\xleftrightarrow{\hspace{1cm}} \left| \frac{1}{a} \right| H(v/a) \end{aligned} \quad (9-3-18)$$

Cette relation permet par exemple d'interpoler le spectre en contractant l'interférogramme ( $a > 1$ ). D'une manière générale, cette relation montre qu'un interférogramme "court" (petit temps de relaxation) correspond à une raie large et inversement.

$$\begin{aligned} \text{iii) parité : } U(t) &\xleftrightarrow{\hspace{1cm}} H(v) \\ \text{entraîne : } U^*(t) &\xleftrightarrow{\hspace{1cm}} H^*(-v) \end{aligned} \quad (9-3-19)$$

où l'astérisque signifie conjugué complexe.

$$\begin{aligned} \text{iv) modulation : } U(t) &\xleftrightarrow{\hspace{1cm}} H(v) \\ \text{entraîne : } \{U(t) \cos(kt)\} &\xleftrightarrow{\hspace{1cm}} \frac{1}{2} \{H(v-k/2\pi) \\ &\quad + H(v+k/2\pi)\} \end{aligned} \quad (9-3-20)$$

Cette relation explique par exemple que la fréquence  $v_r$  d'une raie n'est déterminée qu'en valeur relative par rapport à la fréquence de travail  $v_{tr}$  (fréquence de rotation du référentiel tournant) :

$v_r = v_{tr} \pm |\Delta v|$ , où  $\Delta v$  est la différence mesurée sur le spectre entre la position de la raie et  $v_{tr}$ .

Pour déterminer si le signe est positif ou négatif, il faut effectuer deux mesures à des valeurs  $v_{tr}$  différentes.

$$\begin{aligned}
 \text{v) translation : } & U(t) \xrightarrow{\quad} H(v) \\
 \text{entraîne : } & U(t-a) \xrightarrow{\quad} e^{-i2\pi a v} H(v) \\
 \text{et aussi : } & H(v-a) \xrightarrow{\quad} e^{+i2\pi a t} U(t) \quad (9-3-21) \\
 & \text{similaire à iv)}
 \end{aligned}$$

Cette relation montre que la correction de phase d'un angle ( $2\pi va$ ) des parties réelles et imaginaires du spectre peut être effectuée en translatant l'interférogramme d'un temps  $a$  avant l'exécution de la TF.

vi) Théorème de Plancherel :

$$\text{Si } U(t) \xrightarrow{\quad} H(v)$$

$$\text{et } V(t) \xrightarrow{\quad} K(v)$$

le théorème de Plancherel établit :

$$U(t) \otimes V(t) \xrightarrow{\quad} H(v) \cdot K(v)$$

$$\text{et réciproquement :} \quad (9-3-22)$$

$$U(t) \cdot V(t) \xrightarrow{\quad} H(v) \otimes K(v)$$

où

$$U(t) \otimes V(t) = \int U(\tau) \cdot V(t-\tau) d\tau$$

est l'opération de convolution de  $U$  par  $V$ .

On voit ici qu'une opération de convolution dans un espace correspond à une simple multiplication dans l'autre espace, ce qui permet d'effectuer certains calculs avec beaucoup de facilité et une grande économie de temps. Ceci se révèle particulièrement utile pour les opérations de filtrage et d'augmentation de résolution.

L'opération de convolution intervient dans tous les appareils dans le sens que les signaux d'entrée ( $E(t)$ ) et de sortie ( $S(t)$ ) de certains de leurs éléments, tels que amplificateurs ..., sont reliés par une telle opération :

$$S(t) = \int E(\tau) \cdot A(t-\tau) d\tau \quad (9-3-23)$$

où  $A(t)$  est la réponse impulsionnelle de l'élément électronique.

vii) Théorème de Parseval :

On définit la puissance instantanée  $p(t)$  d'un signal  $E(t)$  par la relation :

$$p(t) = E(t) \cdot E^*(t)$$

on en déduit la puissance moyenne  $P(t_0, T)$  sur une durée  $T$  par

$$P(t_0, T) = \frac{1}{T} \cdot \int_{t_0}^{t_0 + T} E(t) \cdot E^*(t) dt \quad (9-3-24)$$

Montrons que l'énergie du signal est conservée par l'opération de TF, en utilisant le théorème de Plancherel et la relation de parité et en posant :

$$E(t) \xleftrightarrow{\quad} L(v) :$$

$$\int E(t) E^*(t) e^{-i2\pi vt} dt = \int L(v') L^*(v'-v) dv' \quad (9-3-25)$$

si  $v = 0$  :

$$\int E(t) \cdot E^*(t) dt = \int L(v) L^*(v) dv \quad (9-3-26)$$

c'est-à-dire :

$$\epsilon = \int |E(t)|^2 dt = \int |L(v)|^2 dv \quad (9-3-27)$$

Ceci constitue le théorème de Parseval, qui montre que l'énergie d'un signal  $E(t)$  se retrouve intégralement dans le spectre. Aucune information n'est donc perdue lors de la TF.

viii) Théorème de Wiener-Kinchine et  
fonction d'autocorrélation

En développant le module temporel  $E(t) \cdot E^*(t)$ , on obtient :

$$\begin{aligned} \int E(t) \cdot E^*(t) e^{-i2\pi vt} dt &= K(v) \otimes K^*(-v) = \\ &= \int K(v') K^*(v'-v) dv' = C_{KK}(v) \end{aligned} \quad (9-3-28)$$

$C_{KK}(\nu)$  est appelée fonction d'autocorrélation du spectre. Par symétrie, en développant le module fréquentiel :  
 $K(\nu) \cdot K^*(\nu) :$

$$\int K(\nu) \cdot K^*(\nu) e^{+i2\pi\nu t} d\nu = E(t) \otimes E^*(-t) =$$

$$= \int E(t') \cdot E^*(t'-t) dt' = C_{EE}(t) \quad (9-3-29)$$

ou bien

$$\int C_{EE}(t) e^{-i2\pi\nu t} dt = K(\nu) \cdot K^*(\nu) \quad (9-3-30)$$

La relation (30) exprime que la TF de la fonction d'autocorrélation  $C_{EE}(t)$  est le module spectral  $K(\nu)K^*(\nu)$ , ce qui constitue le théorème de Wiener-Kinchine.

#### ix) Théorème d'échantillonnage

Dans notre cas, nous ne traitons pas directement les signaux temporels analogiques fournis par le spectromètre, mais nous les échantillonnons de manière périodique et les stockons sous forme digitale. Un échantillonnage idéal serait réalisé par une suite de mesures infiniment brèves, que l'on représente mathématiquement par la fonction "peigne de Dirac" notée  $p_{gn}(t)$ . Si  $F(t)$  est le signal analogique, nous avons :

$$F(t) \xrightarrow{\quad} G(\nu)$$

Le signal  $F_e(t)$  échantillonné à la fréquence  $f_d$  est donné par :

$$F_e(t) = T_d \sum_{k=-\infty}^{+\infty} F\left(\frac{k}{f_d}\right) \delta\left(t - \frac{k}{f_d}\right) \quad (9-3-31)$$

où le peigne de Dirac est représenté par :

$$p_{gn}(t) = T_d \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \delta\left(t - \frac{k}{f_d}\right), \text{ avec } T_d = \frac{1}{f_d} \text{ est le "dwell time"} \quad (9-3-32)$$

La relation (32) peut s'écrire :

$$F_e(t) = F(t) T_d \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \delta\left(t - \frac{k}{f_d}\right) \quad (9-3-33)$$

d'où

$$F_e(t) \xleftrightarrow{\quad} G(v) \otimes \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(v - nf_d) \quad (9-3-34)$$

Cette relation exprime que le spectre de  $F_e(t)$  est le même que celui de  $F(t)$ , mais répété de manière périodique sur l'axe des fréquences, avec une période  $f_d = \frac{1}{T_d}$ .

Si  $G(v)$  est nulle pour toute fréquence  $v$  plus grande qu'une certaine valeur  $f_1$ , alors, pour que la répétition périodique de  $G(v)$  consécutive à l'échantillonnage ne provoque pas d'effet de superposition de spectres, il faut et il suffit que  $f_d$  soit plus grande ou égale à  $2f_1$ . Cette fréquence  $2f_1$  est connue sous le nom de fréquence d'échantillonnage de Nyquist.

Dans la mesure où le signal  $F(t)$  a été échantillonné de manière à satisfaire la condition de Nyquist, on peut obtenir  $G(v)$  en multipliant le spectre de  $F_e(t)$  par une fonction "fenêtre"  $W(v)$  de largeur  $f_d$ , telle que

$$W(v) = \begin{cases} 1 & \text{pour } |v| < f_d/2 \\ 0 & \text{pour } |v| > f_d/2 \end{cases}$$

On a donc, à partir de la relation (34) :

$$G(v) = \{G(v) \otimes \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(v - nf_d)\} \cdot W(v) \quad (9-3-35)$$

En utilisant les relations (31) et (35), on peut montrer que :

$$F(t) = \sum_{k=-p}^{+p} F\left(\frac{k}{f_d}\right) \cdot \frac{\sin\{\pi f_d(t - k/f_d)\}}{\{\pi f_d(t - k/f_d)\}} \quad (9-3-36)$$

où  $p = \infty$ .

Si  $F(t)$  est nulle pour  $|t| > t_c$ ,

$$\text{alors } p = t_c \cdot f_d \quad (9-3-37)$$

Les relations (36) et (37) montrent que l'on peut reconstituer exactement une fonction à partir de ses échantillons, pourvu que la fréquence d'échantillonnage  $f_d$  soit supérieure ou égale à  $2f_1$ .

Ceci exprime le théorème de Shannon.

Le même théorème existe pour le domaine de fréquence. Si une fonction  $F(t)$  est limitée dans le temps :

$$F(t) = 0 \quad , \quad \forall |t| > t_c$$

alors

$$G(v) = \sum_{n=-q}^{+q} G\left(\frac{n}{t_c}\right) \frac{\sin\{\pi t_c (v - n/t_c)\}}{\{\pi t_c (v - n/t_c)\}} \quad (9-3-38)$$

où  $q = \infty$ .

Si  $G(v)$  est nulle pour  $|v| > f_1$

$$\text{alors } q = t_c \cdot f_1 \quad (9-3-39)$$

Les relations (38) et (39) signifient que  $G(v)$  est complètement défini pour une suite d'échantillons équidistants de  $f_c = \frac{1}{t_c}$ .

La relation (36) (et (38)) trouve sa limitation dans le fait que l'opérateur  $\text{pgn}(t)$  n'est pas parfait. En effet, les temps de mesure  $t_m$  ne sont pas infiniment courts, chaque composante du peigne ayant une durée non nulle. Cette imperfection de la mesure se manifeste sous la forme d'un effet de filtrage et de déphasage du spectre. Ces deux effets augmentent avec la fréquence, mais restent faibles si le temps de mesure  $t_m$  est petit devant le dwell time  $T_d$ .

Comme nous l'avons vu, les signaux que nous obtenons sont tels que

$$F(t) \quad \left\{ \begin{array}{l} = 0, \quad t < 0 \\ \neq 0, \quad 0 \leq t \leq t_c \\ = 0, \quad t > t_c \end{array} \right. \quad (9-3-40)$$



Cela signifie que, dans l'hypothèse où l'échantillonnage est parfait (peigne de Dirac et condition de Nyquist), les relations (36) et (38) permettent de reconstituer les signaux analogiques  $F(t)$  et  $G(v)$  à partir du signal digitalisé  $F_e(t)$ .

De plus, ceci exprime implicitement que la TF de  $F(t)$  définie en (40) est la même lorsque l'intégration a lieu entre les limites  $[0, t_c]$  ou  $]-\infty, +\infty[$ , avec toutefois la nuance suivante : lorsque l'intégration est limitée au domaine  $[0, t_c]$ , la transformée de Fourier s'écrit :

$$\int_0^{t_c} F(t) e^{-i2\pi vt} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} F(t) \cdot \boxed{0 \quad t_c} e^{-i2\pi vt} dt \quad (9-3-41)$$

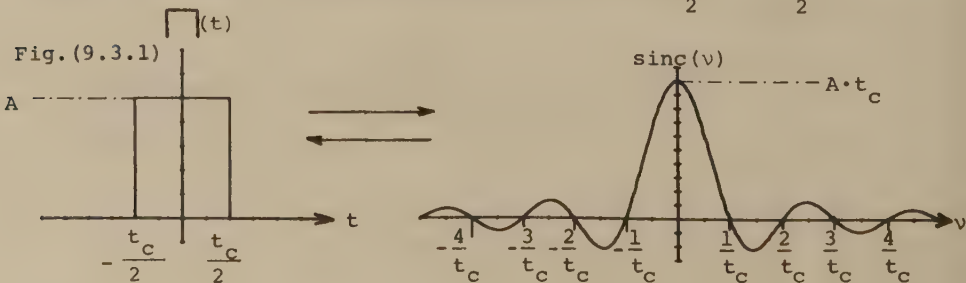
où

$$\boxed{0 \quad t_c}(t) \equiv \begin{cases} 0, & t < 0 \\ 1, & 0 \leq t \leq t_c \\ 0, & t > t_c \end{cases} \quad (9-3-42)$$

Ceci signifie que la transformée de Fourier n'est plus celle de la fonction  $F(t)$ , mais de la fonction  $F'(t) = F(t) \cdot \boxed{0 \quad t_c}(t)$ . Ce qui revient, dans le domaine spectral à convoluer le spectre  $G(v)$  de  $F(t)$  par la Transformée de Fourier de la fonction  $\boxed{0 \quad t_c}(t)$ , soit :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \boxed{0 \quad t_c}(t) e^{-i2\pi vt} dt = t_c \frac{\sin(\pi vt_c)}{\pi vt_c} e^{-i\pi vt_c} \quad (9-3-43)$$

ce qui fixe donc la limite de résolution du signal. La fonction  $\sin(\pi vt_c) / (\pi vt_c)$ , appelée fonction sinc ( $\pi vt_c$ ) a une largeur reliée d'une manière simple aux grandeurs caractéristiques du signal "fenêtre" temporel, par exemple, pour  $\frac{-t_c}{2} \boxed{0 \quad t_c} \frac{+t_c}{2}$ , on a :



On peut approximer la fonction sinc en négligeant ses lobes latéraux et considérer que le spectre est convolué par le lobe principal de cette fonction, large de  $2/t_c$ . Cette limitation de résolution intervient réellement lorsque le signal  $F(t)$  n'est pas nul pour  $t > t_c$  et les lobes latéraux ont un effet non négligeable. Par contre, pour les signaux du type (40), ce qui est toujours notre cas, on a :

$$\int_0^{t_c} F(t) e^{-i2\pi\nu t} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} F(t) e^{-i2\pi\nu t} dt \quad (9-3-44)$$

c'est-à-dire que l'intégration portant sur l'intervalle  $[0, t_c]$  est la Transformée de Fourier exacte de  $F(t)$  et la convolution du spectre est faite par une fonction sinc infiniment étroite.

#### x) Fonctions de corrélation

Les fonctions de corrélation concernent essentiellement deux points de nos travaux :

- signal détecté : en suivant Abragam /31/, on peut dire que le signal temporel  $F(t)$  est la fonction de corrélation ou de relaxation du système :

$$F(t) = \text{Tr} (\underline{M}_x(t) \cdot \underline{M}_x)$$

où  $\underline{M}_x$  est l'opérateur d'aimantation de spins nucléaires

et 
$$\underline{M}_x(t) = e^{i \underline{H} t} \underline{M}_x e^{-i \underline{H} t}$$

avec  $\underline{H}$  = hamiltonien total du système en absence de champ RF.

- le spectre de puissance, ou module spectral, du signal  $F(t)$  est la Transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation  $F_a(t)$  de  $F(t)$ .

Bien que la vraie forme de la raie soit donnée par la partie réelle du spectre remis en phase, le module est d'un intérêt certain, pour trois raisons essentielles :

- a) il élimine des problèmes de phase et permet de clarifier un spectre complexe,

- b) la fonction d'autocorrélation  $F_a(t)$  exprime le degré de corrélation entre le signal  $F(t)$  et lui-même décalé dans le temps, ce qui met en évidence le caractère périodique de  $F(t)$ . Ainsi on peut s'attendre à ce que le module spectral présente d'une manière générale une meilleure définition des structures fines, ce qui est confirmé par l'expérience. Il faut cependant remarquer que le module est toujours nettement plus large que la raie d'absorption réelle et que les positions apparentes de raies proches sont légèrement faussées.
- c) il présente un rapport  $S/N$  supérieur à celui du spectre. Ceci se voit aisément en considérant que  $F(t)$  est la somme d'un signal pur  $S(t)$  et d'un bruit  $N(t)$  :

$$F(t) = S(t) + N(t),$$

où  $S(t)$  et  $N(t)$  sont de moyenne nulle.

La fonction d'autocorrélation  $F_a(\tau)$  vaut :

$$\begin{aligned} F_a(\tau) &= \overline{\{S(t) + N(t)\} \cdot \{S(t+\tau) + N(t+\tau)\}} = \\ &= F_{SS}(\tau) + F_{SN}(\tau) + F_{NS}(\tau) + F_{NN}(\tau) \end{aligned}$$

En général  $S(t)$  et  $N(t)$  sont indépendants et

$$F_{SN}(\tau) = \overline{S(t)} \cdot \overline{N(t+\tau)}$$

comme

$$\overline{S(t)} = \overline{N(t)} = 0$$

on a

$$F_a(\tau) = F_{SS}(\tau) + F_{NN}(\tau)$$

D'une manière générale,  $\overline{S(t)}$  n'est pas toujours nulle, néanmoins, sur la base de ce principe, la fonction d'autocorrélation  $F_a(t)$  présente très souvent une forte augmentation du rapport  $S/N$ , en comparaison avec celui de  $F(t)$ .

IX - 3 - 1 - 5 TRANSFORMATION DE FOURIER DISCRETE (TFD)

Du point de vue expérimental, le signal analogique est digitalisé et stocké dans les mémoires du NICOLET. On doit donc effectuer une transformation de Fourier sur une fonction du type (31). On peut montrer que la forme digitalisée des relations (11) et (12) est :

$$F(n) = \sum_{k=0}^{N-1} G(k) W^{-nk} \quad (9-3-45)$$

$$G(k) = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} F(n) W^{nk} \quad (9-3-46)$$

où  $W = \exp (-i2\pi/N)$ ;  $W^{nk}$  est noté aussi  $W(nk)$

Les variables discrètes  $n$  et  $k$  représentent les variables continues  $t$  et  $v$  respectivement échantillonnées par intervalles réguliers  $\Delta t$  et  $\Delta v$  pour la fonction subissant la transformation.

La fonction résultant de la TF ( $F(n)$  pour la relation (45) et  $G(k)$  pour la relation (46)) peut être calculée pour un nombre quelconque de points avec intervalles arbitraires.

Pour plus de simplicité, choisissons de traiter la relation (46) et échantillonnons la fonction  $F(t)$  sur  $N$  points espacés par l'intervalle  $\Delta t$ , où  $\Delta t$  est le "dwell time"; nous obtenons la correspondance :  $F(n) = F(n.\Delta t)$ . Choisissons de calculer le spectre en des points équidistants de manière à ne perdre aucune information se trouvant dans  $F(n)$ . Ceci impose de calculer les spectres par intervalles de  $1/(N.\Delta t)$ .

Etant donné que les fonctions que nous avons à traiter sont, selon la classification de Max /10/, du type réelles quelconques, le spectre présente une partie réelle paire et une partie imaginaire impaire et la fréquence la plus élevée vaut  $\frac{1}{\Delta t}$ , mais étant donné la parité, la fréquence significative la plus élevée est  $\frac{1}{2\Delta t}$ .

Ainsi, on obtiendra le spectre en calculant N ou N/2 points, suivant que l'on désire le spectre complet ou seulement sa partie significative. Sous forme matricielle, la relation (46) s'écrit :

$$\vec{G} = \frac{1}{N} \underline{W} \vec{F} \quad (9-3-47)$$

#### IX - 3 - 1 - 6 NOMBRE D'OPERATIONS MISES EN JEU PAR LA TFD

En représentant par n.k chaque élément W(nk) de la matrice W, on obtient :

$$\underline{W} \longrightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & \dots & N-1 \\ 0 & 2 & 4 & 6 & 8 & \dots & 2(N-1) \\ 0 & 3 & 6 & 9 & 12 & \dots & 3(N-1) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & N-1 & 2(N-1) & 3(N-1) & 4(N-1) & \dots & (N-1)^2 \end{bmatrix} \quad (9-3-48)$$

Le calcul de N points de G(k) à partir de N points de F(n) nécessite N<sup>2</sup> opérations d'addition-multiplication complexes (opérations add-mult), ce qui, du point de vue temps d'ordinateur, est prohibitif. De plus, il faut calculer les termes trigonométriques W(nk). Notons ce calcul TFDS.

#### IX - 3 - 1 - 7 ACCELERATION DU CALCUL DE LA TFD

La matrice W présente une redondance très particulière, qui a depuis longtemps permis à de nombreux chercheurs d'accélérer ce calcul. Les techniques d'accélération ainsi développées ont pris une telle ampleur qu'elles sont devenues à elles seules un domaine de recherche à part entière. A l'heure actuelle, le degré d'accélération de ces calculs est déjà très avancé et se poursuit tant sur le plan pratique que théorique.

Afin de mettre en évidence les propriétés de la TFD exploitables pour cette accélération, considérons les procédés suivants :

i) Développement polynomial /32/

Cette technique se base sur le fait que les éléments de  $\underline{W}$  sont tous des puissances successives d'une même quantité. La relation (46) peut s'écrire :

$$G(k) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} W^{nk} F(n) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} V^k F(n) \text{ où } V = W^N \quad (9-3-49)$$

Ce qui peut s'écrire aussi :

$$G(k) = (F(0) + V(F(1) + V(F(2) + V(F(3) + \dots + V(F(N-2) + V F(N-1)) \dots))) \quad (9-3-50)$$

Cette procédure polynomiale accélère considérablement les calculs, puisque pour chaque valeur de  $G(k)$  calculée, on ne calcule qu'une exponentielle.

ii) Exploitation de la redondance

Les éléments  $W(nk)$  ont pour  $N$  pair les propriétés suivantes :

- 1)  $W^{(x+y)} = W^x \cdot W^y$
- 2)  $W^{nk} = W^{nk \text{ modulo } N}$
- 3)  $W^0 = W^N = 1$
- 4)  $W^{N/2} = -W^0 = -1 = (W^{N/2})^* = W^{-N/2}$
- 5)  $W^l = (W^{N-l})^* = W^{l-N}$  (9-3-51)

A l'aide de ces propriétés,  $\underline{W}$  s'écrit (lère ligne et lère colonne exclues) :

$$\underline{W} = \begin{bmatrix} W^1 & W^2 & \dots & W^{N/2} & \dots & W^{2*} & W^{1*} \\ W^2 & W^4 & \dots & W^N & \dots & W^{4*} & W^{2*} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & \vdots \\ W^{N/2} & W^N & \dots & W^{N^2/4} & \dots & W^N & W^{N/2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & \vdots \\ W^{2*} & W^{4*} & \dots & W^N & \dots & W^4 & W^2 \\ W^{1*} & W^{2*} & \dots & W^{N/2} & \dots & W^2 & W^1 \end{bmatrix} \quad (9-3-52)$$

ce qui s'écrit sous forme de quatre sous-matrices :

$$\begin{array}{cc|cc} & \text{axe AXV} & & \\ \hline \underline{W}_1 & & \underline{W}_2 & \\ \hline \underline{W}_3 & & \underline{W}_4 & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{axe AXH} \end{array}$$

AXH et AXV sont purement réels et ne contiennent que des valeurs +1 ou -1

$\underline{W}_2$  résulte de la conjugaison des éléments de  $\underline{W}_1$  suivie d'une rotation autour de AXV.

$\underline{W}_3$   $\leftarrow$  conjugaison de  $\underline{W}_1$ , puis rotation autour de AXH.

$\underline{W}_4$   $\leftarrow$  rotation de  $\underline{W}_1$  autour de AXV, puis autour de AXH.

De plus, par exemple pour  $N = 8$ , il suffit de calculer la première ligne de la matrice  $\underline{W}_1$ , les autres éléments de  $\underline{W}_1$  sont soit égaux, soit conjugués complexes de ceux de cette première ligne.

Différentes systématiques très performantes exploitant ces propriétés de redondance ont été développées et permettent de gagner un temps considérable.

iii) Algorithme de Cooley-Tukey et Sande-Tukey  
Transformée de Fourier Rapide TFR (FFT en anglais)  
 / 11,12,13,21,22,23,25,26,28,33,34,35,36-60/

L'algorithme de la TFR est conçu pour  $N$  tel que :

$$N = \prod_{i=1}^p r_i = r_1 r_2 r_3 \dots r_p, \quad r_i \text{ entier} > 1, \forall i \quad (9-3-53)$$

L'idée de base consiste à effectuer successivement :

$$\begin{array}{ll} N/r_1 & \text{TFD sur } r_1 \text{ points demandant chacune } r_1^2 \text{ opérations "add-mult"} \\ N/r_2 & \text{TFD sur } r_2 \text{ points demandant chacune } r_2^2 \quad " \quad " \\ \vdots & \\ N/r_p & \text{TFD sur } r_p \text{ points demandant chacune } r_p^2 \text{ opérations "add-mult"} \end{array} \quad (9-3-54)$$



On voit ici que cet algorithme est caractérisé par la succession de  $p$  états intermédiaires entre le signal  $\vec{F}$  et sa transformée  $\vec{G}$ .

Alors que la TFDS de  $F(n)$  sur  $N$  points nécessite le calcul de  $N^2$  opérations "add-mult", la TFR n'en exige que :

$$N \sum_{i=1}^p r_i$$

Le rapport des temps de calcul de la TFDS et la TFR est :

$$N^2 / (N \sum_{i=1}^p r_i) = N / \sum_{i=1}^p r_i \quad (9-3-55)$$

En ignorant le terme  $\frac{1}{N}$ , la relation (46) devient :

$$G(k) = \sum_{n=0}^{N-1} F(n) W^{kn} \quad k = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (9-3-56)$$

Nous choisissons de calculer les  $N$  points équidistants du spectre séparé de  $1/(N \cdot \Delta t)$ .

Les indices  $k$  et  $n$  peuvent s'écrire :

$$k = k_{p-1} (r_1 r_2 \dots r_{p-1}) + k_{p-2} (r_1 r_2 \dots r_{p-2}) + \dots + k_2 r_1 r_2 + k_1 r_1 + k_0 \quad (9-3-57)$$

$$n = n_{p-1} (r_2 r_3 \dots r_p) + n_{p-2} (r_3 r_4 \dots r_p) + \dots + n_2 r_{p-1} r_p + n_1 r_p + n_0$$

où

$$\begin{aligned} k_0 &= 0, 1, 2, \dots, r_1 - 1 & n_0 &= 0, 1, 2, \dots, r_p - 1 \\ k_1 &= 0, 1, 2, \dots, r_2 - 1 & n_1 &= 0, 1, 2, \dots, r_{p-1} - 1 \\ \vdots & & \vdots & \\ k_{p-1} &= 0, 1, 2, \dots, r_p - 1 & n_{p-1} &= 0, 1, 2, \dots, r_1 - 1 \end{aligned} \quad (9-3-58)$$

sous forme condensée :

$$k = \sum_{v=0}^{p-1} k_v \prod_{i=0}^v r_i \quad \begin{aligned} k_v &= 0, 1, 2, \dots, r_{v+1} - 1 \\ r_0 &= 1 \end{aligned} \quad (9-3-59)$$

$$n = \sum_{v=0}^{p-1} n_v \prod_{i=0}^v r_{p+1-i} \quad n_v = 0, 1, 2, \dots, r_{p-v} - 1; r_{p+1} = 1$$

La relation (57) permet de représenter les valeurs  $k$  et  $n$  sous forme digitale :

$$\begin{aligned} k &\longrightarrow (k_{p-1}, k_{p-2}, \dots, k_3, k_2, k_1, k_0) \\ n &\longrightarrow (n_{p-1}, n_{p-2}, \dots, n_3, n_2, n_1, n_0) \end{aligned} \quad (9-3-60)$$

Il n'y a qu'un jeu possible de valeurs de  $k_i$  et de  $n_i$  pour une valeur donnée de  $k$  et de  $n$  respectivement, c'est-à-dire que la représentation est unique.

En utilisant cette représentation, la relation (56) s'écrit :

$$\begin{aligned} G(k) &= G(k_{p-1}, k_{p-2}, \dots, k_2, k_1, k_0) = \\ &= \sum_{n_0=0}^{r_p-1} \sum_{n_1=0}^{r_{p-1}-1} \sum_{n_2=0}^{r_{p-2}-1} \dots \sum_{n_{p-2}=0}^{r_2-1} \sum_{n_{p-1}=0}^{r_1-1} F(n_{p-1}, n_{p-2}, \dots, n_2, n_1, n_0) W(kn) \end{aligned} \quad (9-3-61)$$

$W(k.n)$  peut être développé de deux manières :

1) Algorithme de Cooley-Tukey :

$$\begin{aligned} W(k.n) &= W(k\{n_{p-1}(r_2 r_3 \dots r_p) + n_{p-2}(r_3 r_4 \dots r_p) + \\ &\dots + n_{p-v}(r_{v+1} r_{v+2} \dots r_p) + \dots + n_1 r_p + n_0\}) \end{aligned} \quad (9-3-62)$$

2) Algorithme de Sande-Tukey :

$$\begin{aligned} W(k.n) &= W(\{k_{p-1}(r_1 r_2 \dots r_{p-1}) + k_{p-2}(r_1 r_2 \dots r_{p-2}) + \dots \\ &\dots + k_{p-v}(r_1 r_2 \dots r_{p-v}) + \dots + k_1 r_1 + k_0\} n) \end{aligned} \quad (9-3-63)$$

Nous développons dans ce travail l'algorithme de Cooley-Tukey. Pour représenter  $k$  dans (61), nous modifions (57) comme suit :

$$\begin{aligned} K &= \underbrace{(k_{p-1} r_{v+1} r_{v+2} \dots r_{p-1} + \dots + k_{v+1} r_{v+1} + k_v)}_A \underbrace{(r_1 r_2 \dots r_v)}_B + \\ &+ \underbrace{(k_{v-1} r_1 r_2 \dots r_{v-1} + \dots + k_1 r_1 + k_0)}_C \end{aligned} \quad (9-3-64)$$

Dans (62), considérons le terme  $k.n_{p-v}(r_{v+1} \dots r_{p-1} r_p)$  :

$$k.n_{p-v}(r_{v+1} \dots r_{p-1} r_p) = C.n_{p-v}(r_{v+1} \dots r_{p-1} r_p) + n_{p-v} \cdot \underbrace{B(r_{v+1} \dots r_{p-1} r_p)}_D \cdot A \quad (9-3-65)$$

On voit immédiatement que  $D = N$  ainsi :

$$k.n_{p-v}(r_{v+1} \dots r_{p-1} r_p) = (k_{v-1} r_1 r_2 \dots r_{v-1} + \dots + k_1 r_1 + k_0) n_{p-v} \cdot (r_{v+1} \dots r_{p-1} r_p) + \underbrace{N.n_{p-v}(k_{p-1} r_{v+1} r_{v+2} \dots r_{p-1} + \dots + k_{v+1} r_{v+1} + k_v)}_E \quad (9-3-66)$$

Il apparaît que  $E$  est un multiple entier de  $N$ , ce qui implique  $W(E) = 1$ , on peut donc supprimer  $E$  dans l'expression de  $W(k.n_{p-v} r_{v+1} \dots r_{p-1} r_p)$ .

On voit ici que, suivant la base des  $r_i$  choisie, l'élimination des redondances de la matrice  $\underline{W}$  n'est pas la même.

Donc :

$$W(k.n_{p-v} r_{v+1} \dots r_{p-1} r_p) = \quad (9-3-67)$$

$$W(\{k_{v-1} r_1 r_2 \dots r_{v-1} + \dots + k_1 r_1 + k_0\} n_{p-v} r_{v+1} \dots r_{p-1} r_p)$$

Pour  $v = 1$ , remarquons :

$$\begin{aligned} W(k n_{p-1} r_2 r_3 \dots r_{p-1} r_p) &= W(k_0 n_{p-1} r_2 r_3 \dots r_{p-1} r_p) = \\ &= W(k_0 n_{p-1} N/r_1) = \exp(-12\pi k_0 n_{p-1}/r_1) \end{aligned} \quad (9-3-68)$$

Pour  $v = 2, 3, \dots, p$ , la relation (67) devient :

$$\underbrace{W(\{k_{v-2} r_1 r_2 \dots r_{v-2} + \dots + k_1 r_1 + k_0\} n_{p-v} r_{v+1} \dots r_{p-1} r_p)}_T(k_{v-2}, \dots, k_2, k_1, k_0) \cdot \quad (9-3-69)$$

$$\cdot \underbrace{W(k_{v-1} r_1 r_2 \dots r_{v-1} n_{p-v} r_{v+1} \dots r_{p-1} r_p)}_Q$$

$$\text{où } Q = W(k_{v-1} n_{p-v} N / r_v) = \exp(-i2\pi k_{v-1} n_{p-v} / r_v) \quad (9-3-70)$$

A partir de (64), on voit que :

$$W(k.n) = \prod_{v=1}^p T(k_{v-2}, \dots, k_1, k_0) W(k_{v-1} n_{p-v} N / r_v) \quad (9-3-71)$$

où  $T(k_{v-2}, \dots, k_1, k_0) = 1$  lorsque  $v = 1$

Substituons (71) dans (61) et regroupons les termes :

$$\begin{aligned} G(k_{p-1}, k_{p-2}, \dots, k_1, k_0) &= \sum_{n_0=0}^{r_p-1} T(k_{p-2}, \dots, k_2, k_1, k_0) \cdot \\ &\quad W(k_{p-1} n_0 N / r_p) \\ &\times \sum_{n_1=0}^{r_{p-1}-1} T(k_{p-3}, \dots, k_2, k_1, k_0) W(k_{p-2} n_1 N / r_{p-1}) \times \dots \quad (9-3-72) \\ &\times \sum_{n_{p-2}=0}^{r_2-1} T(k_0) W(k_1 n_{p-2} N / r_2) \\ &\times \sum_{n_{p-1}=0}^{r_1-1} F(n_{p-1}, n_{p-2}, \dots, n_2, n_1, n_0) W(k_0 n_{p-1} N / r_1) \end{aligned}$$

La méthode employée ci-dessus permet d'éliminer des opérations de multiplication en factorisant à l'extérieur des sommes  $\Sigma$  les coefficients égaux de la combinaison linéaire. On peut illustrer ce fait en constatant qu'il faut une multiplication pour calculer  $21 = (2+5) \cdot 3$ , alors qu'il en faut deux pour  $21 = (2 \cdot 3) + (5 \cdot 3)$ . C'est précisément ce que l'on fait en factorisant les termes

$$T(k_{v-2}, k_{v-3}, \dots, k_2, k_1, k_0) W(k_{v-1} n_{p-v} N / r_v)$$

Considérons la somme la plus interne :

$$\begin{aligned} g_1(k_0, n_{p-2}, n_{p-3}, \dots, n_2, n_1, n_0) &= \\ &= \sum_{n_{p-1}=0}^{r_1-1} F(n_{p-1}, n_{p-2}, \dots, n_2, n_1, n_0) \cdot W(k_0 n_{p-1} N / r_1) \quad (9-3-73) \end{aligned}$$

Effectuer la somme sur  $n_{p-1}$  fait disparaître la dépendance par rapport à cet indice. Etant donné qu'il y a  $N/r_1$  jeu différents de valeurs  $(n_0, n_1, n_2, \dots, n_{p-3}, n_{p-2})$  et que  $k_0$  et  $n_{p-1}$  peuvent prendre chacun  $r_1$  valeurs différentes, l'équation (73) exprime  $N/r_1$  TFD, effectuées chacune sur  $r_1$  points et demandant chacune

$r_1^2$  opérations "add-mult". On a donc transformé les  $N$  points de  $F$  en  $N$  points de  $g_1$ .

La somme suivante de la relation (72) devient :

$$\begin{aligned} g_2(k_0, k_1, n_{p-3}, n_{p-4}, \dots, n_2, n_1, n_0) &= \\ &= \sum_{n_{p-2}=0}^{r_2-1} g_1(k_0, n_{p-2}, n_{p-3}, \dots, n_2, n_1, n_0) T(k_0) W(k_1 n_{p-2} N/r_2) \end{aligned} \quad (9-3-74)$$

ce qui correspond à  $N/r_2$  TFD chacune sur  $r_2$  points, demandant chacune  $r_2^2$  opérations "add-mult".

La  $v^{\text{ième}}$  somme devient :

$$\begin{aligned} g_v(k_0, k_1, \dots, k_{v-1}, n_{p-v-1}, n_{p-v-2}, \dots, n_1, n_0) &= \\ &= \sum_{n_{p-v}=0}^{r_v-1} g_{v-1}(k_0, k_1, \dots, k_{v-2}, n_{p-v}, n_{p-v-1}, \dots, n_1, n_0) \quad (9-3-75) \\ &\cdot T(k_{v-2}, \dots, k_2, k_1, k_0) \cdot W(k_{v-1} n_{p-v} N/r_v) \end{aligned}$$

soit  $N/r_v$  TFD, chacune sur  $r_v$  points et effectuant chacune  $r_v^2$  opérations "add-mult".

La  $p^{\text{ième}}$  somme devient :

$$\begin{aligned} g_p(k_0, k_1, k_2, \dots, k_{p-2}, k_{p-1}) &= \\ &= \sum_{n_0=0}^{r_p-1} g_{p-1}(k_0, k_1, \dots, k_{p-2}, n_0) \cdot T(k_{p-2}, \dots, k_1, k_0) \cdot \\ &\quad \cdot W(k_{p-1} n_0 N/r_p) \end{aligned} \quad (9-3-76)$$

soit  $N/r_p$  TFD, chacune sur  $r_p$  points et effectuant chacune  $r_p^2$  opérations "add-mult".

En reprenant (72), on a :

$$G(k_{p-1}, k_{p-2}, \dots, k_2, k_1, k_0) = g_p(k_0, k_1, k_2, \dots, k_{p-2}, k_{p-1}) \quad (9-3-77)$$

Cette relation exprime le fait que G est déduit de  $g_p$  par inversion des indices :

$$\begin{array}{ccc} k_0 & \longrightarrow & k_{p-1} \\ k_1 & \longrightarrow & k_{p-2} \\ \vdots & & \vdots \\ k_{p-1} & \longrightarrow & k_0 \end{array}$$

Les affirmations (54) sont ainsi démontrées.

Les figures (2) et (3) schématisent l'évolution des calculs de la TFDS et de la TFR respectivement.

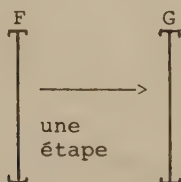
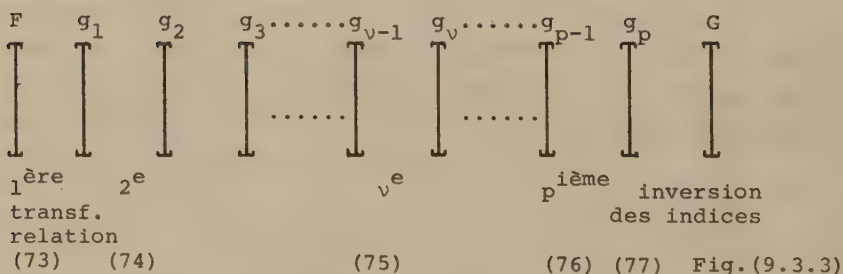


Fig. (9.3.2)



Il apparaît clairement que l'algorithme de la TFR ne procède selon aucune approximation et qu'ainsi, il effectue le calcul de la Transformée de Fourier d'un signal digitalisé F d'une manière rigoureuse. De plus, par le fait que le nombre de ses opérations est réduit, le résultat est plus précis que celui de la TFDS.

### Application au cas d'une base 2 unique

Etant donné la structure binaire des ordinateurs, la base 2 est la mieux appropriée. La relation (53) devient :

$$N = \prod_{i=1}^P r_i = \underbrace{2.2.2 \dots 2.2}_{p \text{ termes}} = 2^P \quad (9-3-78)$$

La relation (78) impose que N soit une puissance de 2, quitte à compléter le signal F à transformer par des zéros pour satisfaire cette condition.

Les relations (57) deviennent :

$$\begin{aligned} k &= 2^{p-1} k_{p-1} + 2^{p-2} k_{p-2} + \dots + 2^2 k_2 + 2 k_1 + k_0 \\ n &= 2^{p-1} n_{p-1} + 2^{p-2} n_{p-2} + \dots + 2^2 n_2 + 2 n_1 + n_0 \end{aligned} \quad (9-3-79)$$

où  $k_v, n_v = 0, 1$  ,  $v = 0, 1, \dots, p-1$ .

La relation (61) devient :

$$\begin{aligned} G(k_{p-1}, k_{p-2}, \dots, k_2, k_1, k_0) &= \sum_{n_0=0}^1 \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots \sum_{n_{p-2}=0}^1 \\ &\sum_{n_{p-1}=0}^1 F(n_{p-1}, n_{p-2}, \dots, n_2, n_1, n_0) \cdot W(k.n) \end{aligned} \quad (9-3-80)$$

où, selon (71) :

$$W(k.n) = \prod_{v=1}^P T(k_{v-2}, k_{v-3}, \dots, k_1, k_0) \exp(-i\pi k_{v-1} n_{p-v}) \quad (9-3-81)$$

$$\text{puisque } W(k_{v-1} n_{p-v} N/r_v) = \exp(-i\pi k_{v-1} n_{p-v}), \quad (9-3-82)$$

$$\text{car } r_v = 2, \forall v$$

$k_{v-1}$  et  $n_{p-v}$  étant tous deux des entiers, la relation (82) ne prend que les valeurs + 1 ou - 1.



Les relations (73) à (77) restent valables, il suffit de remplacer tous les  $r_v$  par 2 et  $W(k_{v-1} n_{p-v} N/r_v)$  par  $\exp(-i\pi k_{v-1} n_{p-v})$ .

Les règles générales vues précédemment se particularisent de la manière suivante pour la factorisation en base 2 :

La TFR d'une fonction  $F(t)$  échantillonnée à intervalles réguliers sur  $N = 2^p$  points s'effectue en  $p$  étapes comprenant chacune  $N/2$  TF sur deux points; chaque TF sur deux points nécessitant quatre opérations "add-mult", le nombre total d'opérations est de :

$$p \cdot \frac{N}{2} \cdot 4 = 2N \log_2 N.$$

Le système binaire des ordinateurs exprime les valeurs au moyen de bits qui sont ici les  $k_v$  et les  $n_v$ .

#### Illustration sur un cas particulier

Considérons le cas  $N = 2^3$ .

Les relations (79) deviennent :

$$k = 4k_2 + 2k_1 + k_0$$

$$n = 4n_2 + 2n_1 + n_0 \quad (9-3-83)$$

$$k_v, n_v = 0, 1, \quad v = 0, 1, 2.$$

De (80) on tire :

$$G(k_2, k_1, k_0) = \sum_{n_0=0}^1 \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 F(n_2, n_1, n_0) \cdot W(k.n) \quad (9-3-84)$$

ce qui correspond aux trois étapes :

$$g_1(k_0, n_1, n_0) = \sum_{n_2=0}^1 F(n_2, n_1, n_0) \exp(-i\pi k_0 n_2), \quad (9-3-85)$$

$$g_2(k_0, k_1, n_0) = \sum_{n_1=0}^1 g_1(k_0, n_1, n_0) \cdot T(k_0) \exp(-i\pi k_1 n_1) \quad (9-3-86)$$

$$g_3(k_0, k_1, k_2) = \sum_{n_0=0}^1 g_2(k_0, k_1, n_0) \cdot T(k_1, k_0) \exp(-i\pi k_2 n_0) \quad (9-3-87)$$

$$\text{avec } T = W^0 = 1 \text{ pour } v = 1$$

$$T(k_0) = W^0, W^2$$

$$T(k_1, k_0) = W^0, W^1, W^2, W^3$$

Il reste à effectuer l'opération d'inversion des indices :

$$G(k_2, k_1, k_0) = g_3(k_0, k_1, k_2)$$

qui correspond donc à une inversion des bits.

Les relations (85) à (88) permettent de schématiser la procédure de calcul de la TFR à l'aide d'un graphe appelé graphe de fluence (Fig.4). Il constitue la base de l'élaboration d'un programme de TFR, car il explicite mieux la systématique du calcul. La notation suivante est utilisée :

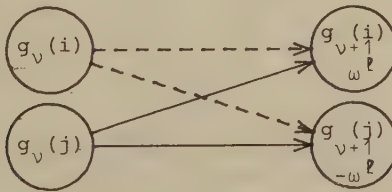


Fig.(9.3.5)

$$g_{v+1}(i) = g_v(i) + W^l \cdot g_v(j)$$

$$g_{v+1}(j) = g_v(i) - W^l \cdot g_v(j)$$

c'est-à-dire que les traits pointillés indiquent une opération d'addition et les traits pleins indiquent une opération de multiplication-addition, le facteur multiplicatif  $\pm W^l$  est indiqué à chaque point d'arrivée.

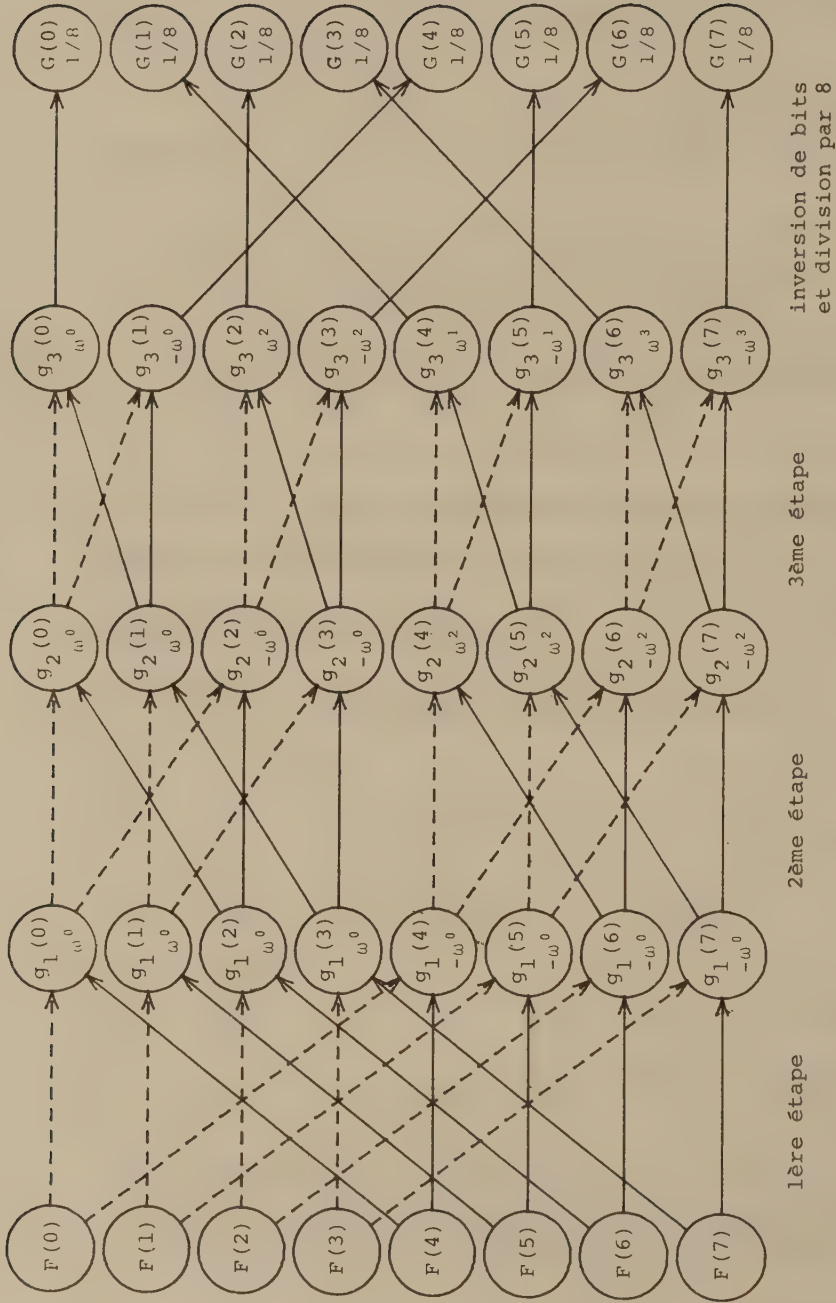


Fig. 9.3.4. Graphe de fluence (Cooley-Tukey) pour  $N=8$ .

A chaque étape, les points se transforment paires par paires; étant donné que le calcul de chaque paire est indépendant des autres, il peut s'effectuer "sur place", c'est-à-dire que les p étapes (ici 3) nécessitent  $N + 1$  mémoires complexes (ici 9) pour la TFR d'un vecteur  $\vec{F}$  de N points. Cet algorithme, qui restitue les résultats en position d'inversion de bits, utilise au cours des calculs les  $W^p$  d'une manière compliquée. Il est possible de remédier à cet inconvénient en effectuant l'inversion de bits avant le calcul; ainsi les éléments de  $\vec{g}_p$  sont dans l'ordre naturel.

En utilisant ces propriétés et d'autres de très nombreux programmes ont été développés, chacun mettant plus particulièrement l'accent sur certaines de ces propriétés et ceci, soit en fonction du type d'ordinateur utilisé (temps de cycle-mémoire, vitesses relatives des opérations arithmétiques, ...), soit en fonction du signal à traiter (choix de la base de décomposition ...).

#### Valeur optimum de la base lorsqu'elle est unique

On voit facilement que, dans le cas d'une base unique r, l'expression (55) s'écrit :

$$\chi = \frac{N^2}{Nr \log_r N} = \frac{N}{r \log_r N} = \frac{N}{r.p}$$

Il apparaît clairement que l'efficacité  $\chi$  de la TFR augmente lorsque N croît. Pour un N donné, l'efficacité de l'algorithme est maximum lorsque  $1/\chi$  est minimum. Les grandeurs N et  $\ln N$  étant des constantes, on minimise le rapport :

$$\delta = \frac{N}{\chi \ln N} = \frac{r.p}{\ln N} = \frac{\log_r N}{\ln N} \quad r = \frac{r}{\ln r}$$

Le minimum est obtenu pour  $\frac{d\delta}{dr} = 0$

$$\frac{d\delta}{dr} = \frac{\ln r - 1}{\ln r} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \ln r = 1 \text{ soit } r = e = 2.7182818 \dots$$

r doit être entier, donc r optimum = 3. La valeur r = 2 étant mieux adaptée pour les ordinateurs, elle est préférée à r=3, ce qui réduit  $\chi$  d'une manière négligeable.

La table suivante compare le nombre d'opérations "add-mult" exigée par la TFD et la TFR pour  $N = 2^p$ .

| p  | N    | $N^2$    | $N \log_2 N$ | $\chi$ |
|----|------|----------|--------------|--------|
| 1  | 2    | 4        | 2            | 2.0    |
| 2  | 4    | 16       | 8            | 2.0    |
| 3  | 8    | 64       | 24           | 2.7    |
| 4  | 16   | 256      | 64           | 4.0    |
| 5  | 32   | 1024     | 160          | 6.4    |
| 6  | 64   | 4096     | 384          | 10.7   |
| 7  | 128  | 16384    | 896          | 18.3   |
| 8  | 256  | 65536    | 2048         | 32.0   |
| 9  | 512  | 262144   | 4608         | 56.9   |
| 10 | 1024 | 1048576  | 10240        | 102.4  |
| 11 | 2048 | 4194304  | 22528        | 186.2  |
| 12 | 4096 | 16777216 | 49152        | 341.3  |

Ce gain de temps est tel qu'il a rendu possibles des calculs inenvisageables auparavant.

## IX -3 - 2 APPLICATION DES OPERATIONS DE CONVOLUTION

### ET DE CORRELATION A L'ANALYSE SPECTRALE VIA LA FFT

Nous avons vu que les informations contenues dans le signal réel expérimental digitalisé  $F(k)$  peuvent être représentées sous diverses formes :

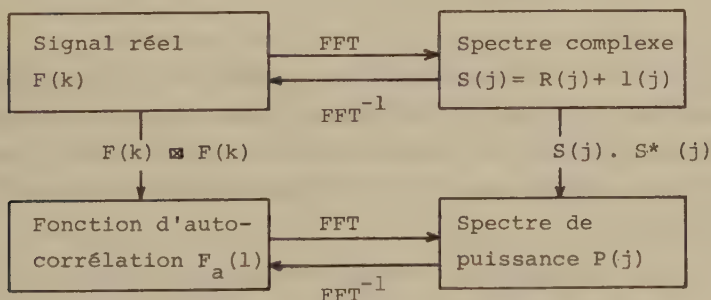
- fonction d'autocorrélation  $F_a(l)$  de  $F(k)$  :

$$F_a(l) = \frac{1}{m+1} \sum_{k=0}^m F(k) F(k-l) = F(k) \otimes F(k)$$

où  $m$  est le nombre de points pris en considération pour la corrélation. Cette fonction est paire.

- La Transformée de Fourier de  $F(k)$ , qui se présente sous la forme d'une partie réelle  $R(j)$  et d'une partie imaginaire  $I(j)$ .
- Le module spectral  $P(j)$ , ou spectre de puissance, est la Transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation  $F_a(l)$ . C'est une fonction réelle pure.

Ces différentes représentations, ainsi que leurs liens, sont représentés comme suit :



## IX - 3 - 2 - 1 FILTRAGE NUMERIQUE

D'une manière générale, nous appelons filtrage numérique aussi bien les opérations d'augmentation du rapport S/N, que celles d'augmentation de résolution. Nous ne parlons pas ici des opérations d'"averaging" réalisées par le système

PDP-8/E - NICOLET, qui sont aussi une forme de filtrage.

Les filtres que nous avons adaptés, suivant le cas, en langage FORTRAN, BASIC ou ASSEMBLEUR, permettent d'effectuer les opérations suivantes :

- 1) Elimination des fortes modulations parasites sur le spectre; correspond à un filtre passe-haut dans le domaine temporel en éliminant les premiers points de l'interférogramme.
- 2) Elimination des hautes fréquences du spectre par lissage de l'interférogramme (filtre basse-bas).
- 3) Augmentation du rapport S/N et/ou de la résolution par pondération sélective de l'interférogramme.

#### Types de filtres :

Il y a fondamentalement deux types de filtres, les filtres récurrents et les filtres non-récurrents; en notant  $G(k)$  le signal à filtrer et  $G_f(k)$  le résultat du filtrage, on a, pour un filtrage non-récurrent :

$$G_f(k) = \sum_{j=1}^m H(j) (G(k+j) + G(k-j)) \quad k=1,2,\dots, N$$

où  $H(j) = H(-j)$ . Il s'agit là d'une opération de convolution du signal  $G$  par la fonction  $H$ . Cette opération est effectuée avantageusement dans le domaine temporel, en effectuant le produit  $K.F$ , où  $F, K$  sont les Transformées de Fourier respectives de  $G, H$ .

Le filtrage récurrent procède par exemple comme suit :

$$G_f(k) = aG(k) + \sum_{j=1}^m H(j) \cdot G_f(k-j)$$

où  $a$  est une constante. Dans l'espace réciproque l'opération s'écrit :

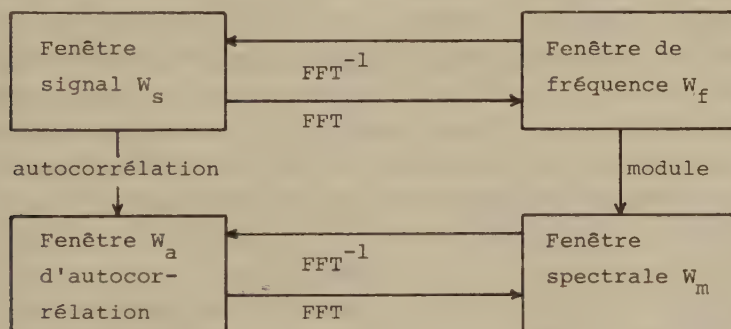
$$F_f(l) = aF(l) + F_f(l) \sum_{j=1}^m H(j) e^{-i2\pi j l \Delta t}$$



Ainsi, la forme de K est donnée par :

$$K(\ell) = \frac{F_f(\ell)}{F(\ell)} = \frac{a}{1 - \sum_{j=1}^m H(j) \exp(-i2\pi j \ell \Delta t)}$$

Toutes les opérations de filtrage que nous effectuons ici sont du type non-récurrent. Nous procédons en général à la pondération de l'interférogramme par une fonction  $W_s$  appelée "Fenêtre Signal"; c'est une application du théorème de Plancherel. Les relations entre cette fonction de pondération  $W_s$  et ses différentes représentations sont données dans le schéma suivant :



Dans nos opérations de filtrage du type 3), les fenêtres  $W_s$  et  $W_a$  procèdent par multiplication du signal expérimental et de sa fonction d'autocorrélation respectivement, alors que les fenêtres  $W_f$  et  $W_m$  agissent par convolutions respectives du spectre et de son module.

Ces différentes fenêtres ont été étudiées d'une manière approfondie, tant sur le plan pratique que théorique, depuis fort longtemps /10-14, 16,17, 19-23, 63-101/ et sont encore actuellement l'objet de recherches dans différents laboratoires de traitement du signal. On se reportera avantageusement aux travaux de Blackman et Tukey /63/, Cooley, Lewis et Welch /23/, Anderson /84/, Parzen /73/, Jenkins et Watts /13/ et d'autres /67,74,80,82,84,86,87,89/.

Certaines applications de ces théories à des problèmes très proches des nôtres ont été décrites par Ernst /100/.

Les paramètres à ajuster lorsqu'on effectue un filtrage doivent être basés sur les caractéristiques du signal et du bruit de fond. Nous ne donnons pas ici l'analyse détaillée pour la détermination de ces paramètres, analyse qui constitue à elle-seule un domaine de recherche à part entière. Un des aspects fondamentaux de cette analyse exploite le fait qu'une information répartie sur quelques points, dans le domaine spectral, se retrouve distribuée sur tous les points dans le domaine temporel et vice versa. En outre, nous avons des signaux temporels de durée finie dont l'intensité est une fonction décroissante du temps, alors que le bruit de fond est constant sur toute la durée de l'enregistrement. Il s'agit de pondérer ces deux types d'informations (signal et bruit de fond) de manière sélective, afin de favoriser le premier au détriment du deuxième. De plus, l'augmentation de résolution du spectre consiste à réduire la largeur des raies individuelles du spectre. L'augmentation du rapport S/N et de la résolution sont deux opérations compétitives : il y a entre elles, en quelque sorte, un principe d'incertitude et les gains sur une opération sont obtenus au détriment de l'autre. Une solution de compromis doit donc être cherchée et adaptée de cas en cas.

IX - 3 - 2 - 2 AUGMENTATION DU RAPPORT S/N

Soit un signal  $F(t) = S(t) + N(t)$ , où  $S$  et  $N$  sont respectivement le signal pur et le bruit supposé blanc. On peut montrer que le rapport  $S/N$  est maximum lorsque l'on multiplie  $F(t)$  par la fonction de décroissance de  $S(t)$  /100/. Par exemple, pour une raie lorentzienne :

$$G(\nu) = K / \{1 + (\nu - \nu_0)^2 T_2^{*2}\}$$

où  $\frac{1}{T_2^*}$  représente la demi-largeur à mi-hauteur de la raie.

Le filtre adapté à ce signal a pour réponse impulsionnelle :

$$H(\nu) = \frac{1}{1 + \nu^2 T_2^{*2}}$$

Dans le domaine fréquentiel, le filtrage est l'opération de convolution :

$$G_f(\nu) = G(\nu) \otimes H(\nu)$$

ce qui, dans le domaine temporel, correspond à la multiplication :

$$\begin{aligned} F_f(t) &= F(t) \cdot K(t) = \exp(-t/T_2^*) \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) \cdot \exp(-t/T_2^*) \\ &= \exp(-2t/T_2^*) \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) \end{aligned}$$

Ainsi la raie conserve sa forme lorentzienne, mais a une largeur double. En présence de raies rapprochées, la résolution est donc fortement altérée. Cette perte de résolution se vérifie quelle que soit la forme de la raie. D'un point de vue théorique, cette procédure a l'avantage de conserver la forme de la raie, largeur mise à part. D'un point de vue pratique, ceci ne se réalise pas si facilement, car on ne connaît pas a priori la forme analytique exacte du signal. En conséquence, l'action de la "fenêtre signal" approximée modifie non seulement la largeur de la raie, mais également sa forme.

L'intérêt de cette méthode approximative est qu'elle permet d'obtenir de manière simple et rapide une augmentation du rapport S/N. En général, un spectre comporte plusieurs raies dont les formes, largeurs, intensités et phases peuvent être différentes. La détermination précise de ces paramètres nécessite une analyse non-empirique, que nous effectuons par un ajustement par moindres carrés, en utilisant, comme décrit plus loin, les puissantes techniques de minimisation du "package" MINUIT /102/. Cette dernière procédure est une manière plus rigoureuse et précise d'aborder les questions d'augmentation du rapport S/N et de résolution.

En plus de la conservation de la forme de la raie, d'autres critères, qui peuvent lui être compétitifs, sont à considérer pour la construction de la "fenêtre signal"; ils sont aussi basés sur les caractéristiques du signal temporel, à traiter dans chaque cas particulier. La procédure sera évidemment différente suivant que le signal est ou non de durée finie. Dans notre cas, le signal s'éteint bien avant la fin du domaine d'acquisition; ainsi, dans le début de l'enregistrement, on a essentiellement le signal, alors qu'à la fin, on n'a plus que le bruit de fond, la partie intermédiaire étant une zone de transition délicate à traiter. La "fenêtre signal" appliquée doit favoriser la première partie au détriment de la dernière, en procédant de manière parfois différente, mais sans ruptures, dans la zone intermédiaire, afin de ne pas provoquer de déformations importantes des raies. Nous donnons plus loin les différentes fonctions qui peuvent être appliquées, en même temps que celles utilisées pour l'augmentation de la résolution.

### IX - 3 - 2 - 3 LISSAGE PAR MOINDRES CARRÉS

L'augmentation du rapport S/N peut également être obtenue en effectuant directement la convolution sur le spectre. Une technique de moindres carrés permet de déterminer la forme d'une fonction de convolution qui ne dépend ni de la forme du signal, ni des propriétés spectrales du bruit. Ceci

a l'inconvénient que la qualité de l'opération dépend du problème traité; les grandeurs caractéristiques que sont le rapport S/N, la largeur de la raie et la déformation de la raie varieront de manières différentes suivant le type de raie. Cette méthode, largement utilisée en analyse numérique, a été décrite dans le cadre de la spectroscopie par Savitsky et Golay /101/ et par Ernst /100/. En suivant la procédure de Ernst le principe est le suivant :

soit  $G(v)$  le spectre à filtrer; une combinaison linéaire  $g(v)$  de polynômes orthogonaux  $P_k(v)$  est ajustée à  $G(v)$  :

$$g(v) = \sum_{k=0}^n a_k P_k(v) \quad -A \leq v \leq A$$

Pour chaque point du spectre  $G$ , on ajuste la fonction  $g(v)$  en minimisant

$$E^2(a_0, a_1, \dots, a_n, v_i) = \int_{-A}^{+A} \{G(v_i - v') - g(v')\}^2 dv'$$

ce qui détermine la valeur  $G_f(v_i)$  du spectre filtré, avec

$$a_k = \frac{1}{c_k} \int_{-A}^{+A} P_k(v') G(v_i - v') dv'$$

où les  $c_k$  sont donnés par la condition d'orthogonalité :

$$\int_{-A}^{+A} P_k(v) P_l(v) dv = \delta_{kl} c_k$$

En introduisant la forme explicite de  $a_k$  dans  $g(v)$ , on obtient :

$$G_f(v) = \int_{-A}^{+A} H(v') G(v - v') dv'$$

$$\text{avec } H(v) = \sum_{k=0}^n (1/c_k) P_k(0) \cdot P_k(v)$$

Les polynômes les plus appropriés pour notre analyse sont les polynômes de Legendre.

$$\begin{array}{ll}
 P_0 = 1 & \text{avec } c_0 = 2A \\
 P_1 = v/A & c_1 = 2A/3 \\
 P_2 = \frac{1}{2} \{3(v/A)^2 - 1\} & c_2 = 2A/5 \\
 P_3 = \frac{1}{2} \{5(v/A)^3 - 3v/A\} & c_3 = 2A/7 \\
 P_4 = \frac{1}{8} \{35(v/A)^4 - 30(v/A)^2 + 3\} & c_4 = 2A/9
 \end{array}$$

En prenant les trois premiers, respectivement les cinq premiers polynômes de Legendre, on obtient :

un lissage au deuxième ordre :

$$H(v) = 3 \{3 - 5(v/A)^2\} / (8A)$$

un lissage au quatrième ordre :

$$H(v) = 15 \{15 - 70(v/A)^2 + 63(v/A)^4\} / (128A)$$

La quantité A est à déterminer en fonction des caractéristiques des raies du spectre. On peut dresser des tables de H(v) dans le but d'effectuer rapidement les convolutions. On trouve dans la littérature des tables développées à partir d'autres polynômes, ou plus simplement dans le cas où la fonction g(v) a la forme par exemple :

$$g(v) = \sum_{k=0}^3 a_k v^k$$

Savitzky et Golay donnent pour ce cas des tables détaillées. Par exemple pour 11 points, on a :

$$H(v) = \frac{1}{429} \{-36, 9, 44, 69, 84, 89, 84, 69, 44, 9, -36\}$$

IX - 3 - 2 - 4 AUGMENTATION DE RESOLUTION

Le principe de base de l'augmentation de résolution est l'amincissement des raies. En utilisant le théorème de Plancherel, on procède, avant d'effectuer la Transformation de Fourier, à une pondération du signal temporel par une fonction  $W_s(t)$  appropriée. On a vu que la largeur de la raie est donnée par la fonction de décroissance  $D_s(t)$  du signal en fonction du temps. Par exemple, si le signal temporel est :

$$F_1(t) = A_0 \{ \cos (2\pi v_0 t + \phi) \} \cdot e^{-(t/T_2^*)^n}$$

ici la fonction  $D_s(t)$  est :  $D_s(t) = e^{-(t/T_2^*)^n}$

Une raie infiniment étroite correspond à :

$$F_2(t) = A_0 \cdot \{ \cos (2\pi v_0 \cdot t + \phi) \}$$

La fonction  $W'_s(t)$  doit être formulée de manière à transformer, dans la mesure du possible,  $F_1(t)$  en  $F_2(t)$ , soit :

$$F_2(t) = F_1(t) \cdot W'_s(t)$$

$$\text{avec } W'_s(t) = \frac{1}{D_s(t)} = e^{(t/T_2^*)^n}$$

Sur le plan pratique, ceci ne se réalise pas parfaitement, car :

- on n'a jamais a priori qu'une connaissance approximative de  $T_2^*$  et de  $n$ ;
- le signal expérimental étant une information digitale, entachée de bruit de fond, et non pas une fonction analytique pure, lorsque la fonction  $F_1(t)$  arrive à extinction, l'information sur le signal est nulle à partir de ce temps d'extinction  $T_e$ , et il ne reste que du bruit de fond. Ainsi, multiplier ce signal digital par  $W'_s(t)$  créera bien un début de signal du type  $F_2(t)$ , mais à l'approche de  $T_e$  et au-delà, on n'amplifiera que du bruit de fond.



Ainsi  $W_s$  doit être au pire

$$W_s(t) = W'_s(t) \cdot \int_0^{T_e}$$

On peut remplacer la fonction  $\int$  par des fonctions  $P(t)$  mieux adaptées, mais dans tous les cas on a apparition dans le spectre de lobes latéraux de chaque côté des raies amincies.

D'une manière générale, l'amincissement maximum des raies n'est pas souhaitable à cause des inconvénients cités ci-dessus et l'amincissement effectué n'est que partiel. Par exemple, pour une raie lorentzienne pure, la fonction

$$D_s(t) = e^{-t/T_2^*}$$

est multipliée par  $W'_s(t) = e^{t/T'}$  de telle manière que

$\frac{1}{T_2^*} - \frac{1}{T'} > 0$ . Ainsi  $F_2$  reste un signal décroissant du temps.

La recherche des fonctions  $P(t)$  provoquant une diminution (voire élimination) des lobes latéraux a été entreprise depuis longtemps; l'ouvrage de Jenkins et Watts /13/ cite les travaux les plus importants.

Le principe de base étant donné, voyons maintenant les méthodes les plus utilisées :

une manière simple d'éliminer les bandes latérales consiste à amincir les raies en changeant leur forme. Il y a une limitation dans le choix de ce changement de forme. Soit  $F_1(t)$  le signal initial :

$$F_1(t) = A_1 \cdot \{\cos(2\pi\nu_0 t + \phi)\} \cdot e^{-(t/T_2^*)^n}$$

et le signal, de largeur et forme modifiées :

$$F_2(t) = A_1 \cdot \{\cos(2\pi\nu_0 t + \phi)\} \cdot e^{-(t/T)^k} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{T} < \frac{1}{T_2^*}$$

La limitation est :

$$k > n$$

Le cas le plus fréquent est la transformation d'une raie lorentzienne en une gaussienne, c'est-à-dire  $n = 1$ ,  $k=2$  /99, 100/.

Une manière plus élaborée d'utiliser les fonctions  $W_s(t)$  consiste à en faire agir plusieurs successivement sur différentes parties du signal.

IX - 3 - 2 - 5 AUGMENTATION DE RESOLUTION ET/OU  
DU RAPPORT S/N

Nous avons vu que ces deux "améliorations" du signal sont toutes deux obtenues en multipliant ce signal par une fonction, que nous appelons d'une manière générale  $\omega_s(t)$ . L'augmentation simultanée de la résolution et du rapport S/N s'obtient en faisant agir successivement plusieurs fonctions  $\omega_s(t)$  sur différentes parties du signal. De telles opérations ne peuvent être effectuées que dans la mesure où l'on a une certaine expérience de ce mode de filtrage et que l'on connaît bien les propriétés de la Transformation de Fourier. La fonction de pondération globale s'écrit alors :

$$\omega_{gs}(t) = \prod_{i=1}^n Q_i \{ \omega_s(t) \}$$

$$\text{où } Q_i \{ \omega_s(t) \} = \sum_{j=1}^m C_j \cdot \omega_{sj}(t)$$

Les fonctions  $\omega_{sj}(t)$  que nous avons utilisées sont tirées de la littérature et ont été largement testées. On donne généralement à ces fonctions le nom de leur auteur, certaines ne sont qu'un cas particulier d'une autre et nous donnons également dans certains cas la "fenêtre fréquence"  $\omega_f$  correspondante :

[1] Rectangulaire /13,19,21,67,73,87,90,91,94/

$$\omega_s(t) = \begin{cases} 1 & , \quad |t| \leq t_m \\ 0 & , \quad |t| > t_m \end{cases}$$

$$\omega_f(v) = 2 t_m \operatorname{sinc} (2\pi v t_m) \quad -\infty \leq v \leq +\infty$$

[2] Bartlett /13,19,67,71,72,73,80,84,87,89,90,91/

$$\omega_s(t) = \begin{cases} 1 - \frac{|t|}{t_m} & , \quad |t| \leq t_m \\ 0 & , \quad |t| > t_m \end{cases}$$

$$\omega_f(v) = t_m \{ \operatorname{sinc}(\pi v t_m) \}^2 \quad -\infty \leq v \leq +\infty$$

[3] Bartlett modifié /73,84/

$$\omega_s(t) = (1 - \frac{t}{t_m}) \cdot (1 - \frac{t}{t_q}) \quad |t| \leq t_m, \quad t_m \leq t_q$$

[4] Parzen /73,84/

$$\omega_s(t) = \begin{cases} 1 - (\frac{|t|}{t_m})^q, & |t| \leq t_m \\ 0 & |t| > t_m \end{cases}$$

[5] Parzen I /71,73,80,84,87/

$$\omega_s(t) = \begin{cases} 1 - (\frac{t}{t_m})^2, & |t| \leq t_m \\ 0 & |t| > t_m \end{cases}$$

[6] Parzen II /11,13,14,20,73,80,84,87,89,90/

$$\omega_s(t) = \begin{cases} 1 - 6 (\frac{t}{t_m})^2 + 6 (\frac{|t|}{t_m})^3, & |t| \leq t_m/2 \\ 2 (1 - \frac{|t|}{t_m})^3, & \frac{t_m}{2} < |t| \leq t_m \\ 0 & |t| > t_m \end{cases}$$

$$\omega_f(v) = \frac{3}{4} t_m \cdot \{\text{sinc}(\pi v t_m/2)\}^4, \quad -\infty \leq v \leq +\infty$$

[7] Famille algébrique I /73/

$$\omega_s(t) = 1 - (\gamma |t|)^r, \quad r > 0, \gamma > 0, 0 \leq \mu \leq \frac{1}{\gamma}, |t| \leq \mu$$

[8] Famille algébrique II /23,86,103/

$$\omega_s(t) = 1 - \left| t \cdot \left( \frac{t-1}{2} \right) \right| / \left( \frac{t+1}{2} \right) |^\alpha, \quad 0 \leq t \leq t_m - 1,$$

$$\alpha = 1, 2, 3, \dots$$

si  $\alpha = 2$ , on a approximativement :

$$\omega_f(v) \approx \frac{2\pi}{k t_m} \left\{ \frac{1}{\pi^3 (t_m+1) v^2} \{ \text{sinc}((t_m+1)\pi v) - \cos((t_m+1)\pi v) \} \right\}^2$$

[9] Parzen III /87/

$$\omega_s(t) = \frac{1}{1 + \frac{t}{t_m}}$$

[10] Parzen IV /87/

$$\omega_s(t) = \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{t_m}\right)^2}$$

[11] Parzen V /87/

$$\omega_s(t) = \frac{1}{1 + \left(\frac{|t|}{t_m}\right)^q}, q > 0$$

[12] Daniell /67,71,73,80,84,87,89/

$$\omega_s(t) = \begin{cases} \text{sinc}(\pi t/t_m), & |t| \leq t_m \\ 0, & |t| > t_m \end{cases}$$

$\omega_f(v)$  est une fonction rectangle

[13] Tukey-Hanning /11,14,20,23,67,72,73,80,84,87/

$$\omega_s(t) = \begin{cases} \frac{1}{2}(1 + \cos(\frac{\pi t}{t_m})), & |t| \leq t_m \\ 0, & |t| > t_m \end{cases}$$

$\omega_f(v)$  = fonction de type triangulaire  $\{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$

Pour  $t_m$  grand on a approximativement :

$$\begin{aligned} \omega_f(v) \approx \frac{t_m}{2\pi} \{ & \text{sinc}(2\pi v t_m) + \frac{1}{2} \text{sinc}(t_m(2\pi v + \frac{\pi}{t_m})) \\ & + \frac{1}{2} \text{sinc}(t_m(2\pi v - \frac{\pi}{t_m})) \} \end{aligned}$$

- [14] Blackman-Tukey /71,73,84,86,89/

$$\omega_s(t) = \begin{cases} 1 - 2a - 2a \cos(2\pi t/t_m), & |t| \leq t_m, \quad 0 \leq a \leq 1/4 \\ 0 & , \quad |t| > t_m \end{cases}$$

- [15] Tukey-Parzen /87/

$$\omega_s(t) = 0.436 + 0.564 \cos(\pi t/t_m), \quad |t| \leq t_m$$

- [16] Hamming /14,20,21,67,73,84,87,90/

$$\omega_s(t) = \begin{cases} 0.54 + 0.46 \cos(\pi t/t_m), & |t| \leq t_m \\ 0 & , \quad |t| > t_m \end{cases}$$

$$\omega_f(v) = \text{pondération par } \{ 0.23, 0.54, 0.23 \}$$

- [17] Hanning /94/

$$\omega_s(t) = \frac{1}{2} \{ 1 - \cos(2\pi t/t_m) \}, \quad 0 \leq t \leq t_m - 1$$

$$\omega_f(v) = \text{pondération par } \{ -\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4} \}$$

- [18] Hanning généralisé /86,98/

$$\omega_s(t) = \begin{cases} \frac{1}{2} \{ 1 - \cos(\frac{2\pi q}{t_m} t) \}, & 0 \leq t < (\frac{t_m}{2q} - 1), \\ & (t_m - \frac{t_m}{2q}) \leq t < t_m - 1 \\ 1 & , \quad \frac{t_m}{2q} \leq t < (t_m - \frac{t_m}{2q} - 1) \end{cases}$$

- [19] Tukey-Hanning généralisé /73/

$$\omega_s(t) = \frac{1}{2} \{ 1 + \cos(2(\gamma|t|)^r) \}, \quad r > 0, \gamma > 0, \quad 0 \leq |t| < \frac{\pi}{2\gamma}$$

[20] Akaike /70/

$$\omega_s(t) = \begin{cases} \sum_{n=-k}^{+k} a_n \cos(\pi n t / t_m), & |t| < t_m \\ \frac{1}{2} \sum_{n=-k}^{+k} a_n \cos(\pi n t / t_m), & |t| = t_m \\ 0, & |t| > t_m \end{cases}$$

[21] Bohman /87/

$$\omega_s(t) = (1 - \frac{t}{t_m}) \cos(\pi t / t_m) + \{ \sin(\pi t / t_m) \} / \pi$$

[22] Neave /87/

$$\omega_s(t) = \begin{cases} 1, & 0 \leq \frac{t}{t_m} \leq a \\ \frac{1}{1-a} \{ 1 - \frac{t}{t_m} + \frac{b-a}{\pi} \sin(\frac{b-t/t_m}{b-a} \pi) \}, & a \leq \frac{t}{t_m} \leq b \\ \frac{1}{1-a} \{ 1 - \frac{t}{t_m} - \frac{1-b}{\pi} \sin(\frac{t/t_m - b}{1-b} \pi) \}, & b \leq \frac{t}{t_m} \leq 1 \end{cases}$$

Par définition :  $0 \leq a \leq b \leq 1$

[23] Priestley /71/

$$\omega_s(t) = \frac{3}{2} \frac{(\frac{t}{t_m})}{(\frac{t}{t_m})} (\text{sinc}(t/t_m) - \cos(\frac{t}{t_m})), \quad 0 \leq t \leq t_m$$

[24] Abel /78,80,81/

$$\omega_s(t) = e^{-a|t|/t_m}, \quad a > 0$$

$$\omega_f(v) = \frac{a/t_m}{\pi \{ (a/t_m)^2 + v^2 \}}$$



[25] Normale /87/

$$\omega_s(t) = \exp \left( -4.5 \left( \frac{t}{t_m} \right)^2 \right)$$

[26] Famille gaussienne /86,96/

$$\omega_s(t) = \begin{cases} \exp \left\{ -\frac{k^2}{2} \left( \frac{t - t_m}{t_m} \right)^2 \right\}, & 0 \leq t \leq t_m - 1 \\ 1, & t_m \leq t \leq t_n - t_m - 1 \\ \exp \left\{ -\frac{k^2}{2} \left( \frac{t - t_n(1-\gamma)}{t_m} \right)^2 \right\}, & t_n - t_m \leq t \leq t_m - 1 \end{cases}$$

où  $t_m = \gamma t_n$  et  $0 < \gamma \leq \frac{1}{2}$

$k$  est généralement fixé à 3

[27] Famille exponentielle généralisée /78,81/

$$\omega_s(t) = \exp \left\{ -(|t| / t_m)^r \right\}, \quad r > 0$$

[28] Fraser-Suzuki /82/

$$\omega_s(t) = \sum_{n=1}^k A_i / \{ 1 + (2^{B_i^2} - 1) (4 t^2 C_i^2) \}^{1/B_i^2},$$

$$0 < B_i \leq \sqrt{2}, \quad \forall i$$

IX - 4    PROGRAMMES CONCERNANT LE TRAITEMENT DES DONNEES  
POUR LA CONFIGURATION PDP - NICOLET

Les grandes commodités obtenues par l'automatisation des expériences ont comme suite logique l'analyse et le traitement automatiques des informations expérimentales. C'est la manière la plus rationnelle d'envisager les études sur cet appareillage.

Les signaux expérimentaux sont des fonctions du temps dont l'interprétation a priori ne peut être que qualitative et jamais évidente.

Leur restitution sous une forme plus intelligible se fait par leur représentation dans le domaine spectral. Lors de cette transformation (Transformation de Fourier), un certain nombre d'opérations mathématiques peuvent être effectuées dans le but d'améliorer la résolution et le rapport S/N. Toutes ces opérations nécessitent la présence presque constante d'un opérateur; cet inconvénient est évité par leur automatisation. Nous avons développé un programme de gestion automatique des fichiers de données (AUTOMA), où le traitement mathématique est une sous-routine de ce programme principal.

IX - 4 - 1    GESTION AUTOMATIQUE DE FICHIERS DECTAPE  
PROGRAMME AUTOMA

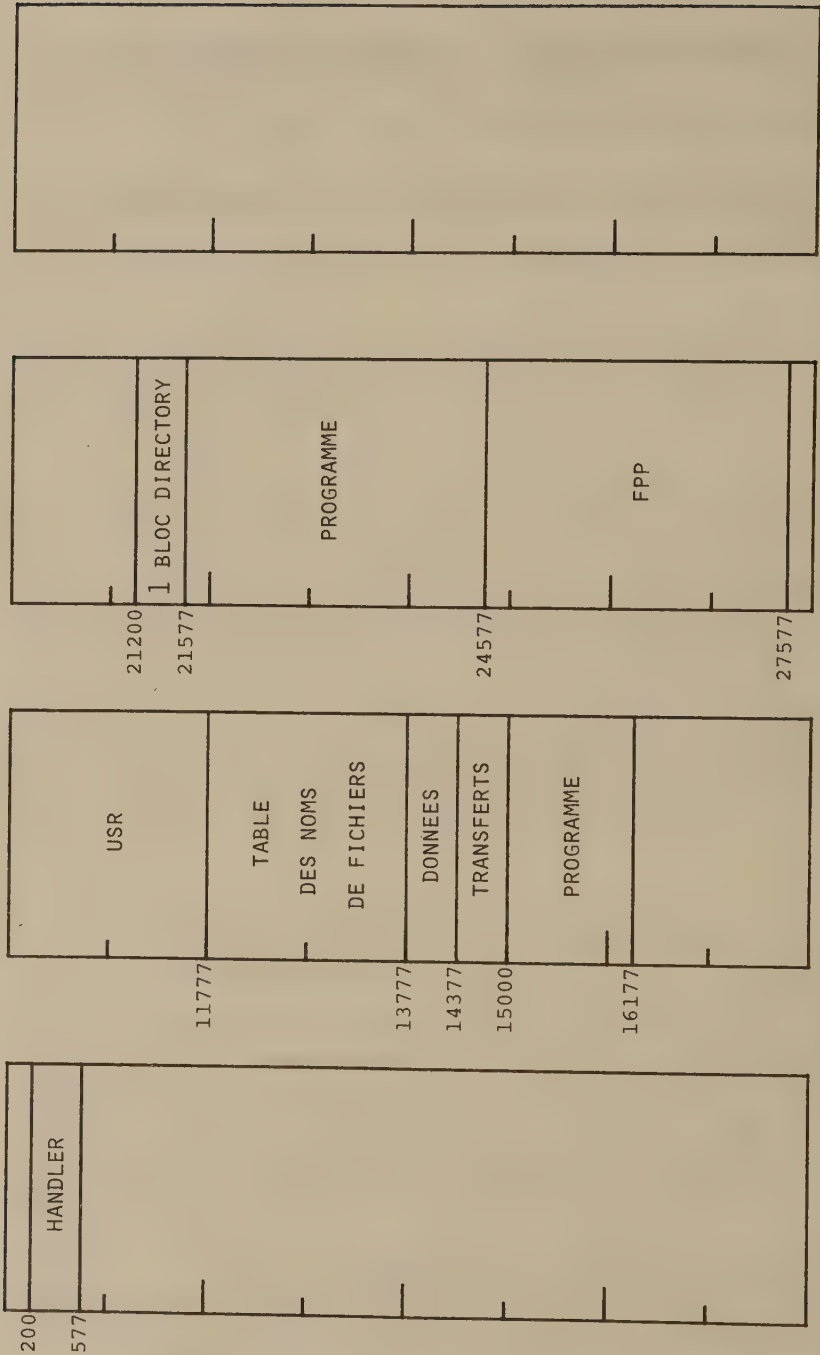
Ce programme est utilisable chaque fois que l'on veut traiter de la même manière des fichiers de données différents se trouvant sur DECTape. A partir du "directory" de la DECTape contenant les fichiers à traiter (fichiers d'entrée) et d'un code donné lors du dialogue initial, le programme exécute pour chaque fichier à traiter :

- Transfert DECTape —> (PDP-NICOLET) du fichier d'entrée.
- Exécution du traitement du signal au moyen de la sous-routine appropriée.

- Transfert (PDP-NICOLET) —> DECTape du résultat (fichier de sortie), sous un nom fonction du nom du fichier d'entrée et d'un code donné lors du dialogue initial.

Les transferts avec les DECTapes se font évidemment via les USR.

IX - 4.1.1.1. ORGANISATION EN MEMOIRE DU PROGRAMME AUTOMA.



IX - 4 - 2    SOUS-ROUTINES DE TRAITEMENT  
              APPELEES PAR AUTOMA

Ces sous-routines existent chacune sous forme d'un programme autonome.

IX - 4 - 2 - 1    TRANSFORMATION DE FOURIER RAPIDE (TFR)  
                  ET PROGRAMME FASTFT

Le seul software disponible initialement pour notre configuration était un programme de Transformation de Fourier rapide provenant de la Maison NICOLET /1/. La Transformation de Fourier joue un rôle fondamental dans toute l'analyse spectrale que nous effectuons dans ce travail. Il est donc de la plus haute importance que le programme de TFR ne présente pas de grave défaut. Ce qui n'est pas le cas du programme cité ci-dessus, qui a les défauts suivants :

- Le format utilisé pour les données est un flottant 13 bits : 4 bits d'exposant et 14 bits de mantisse, ce qui, par rapport au 18 bits fixe des données, correspond à une dépréciation. Ceci serait à la limite acceptable, si la conversion fixe 18 bits → flottant 13 bits était effectuée correctement, ce qui n'est pas le cas.
- Le programme présente certainement une ou des erreurs au niveau de son écriture ou de sa conception, car des modulations importantes apparaissent sur le spectre et nous avons vérifié qu'elles ne sont pas imputables au format flottant 13 bits.
- La Transformation est effectuée sur un maximum de 2K points.

Les imperfections de ce programme ont comme conséquences :

- Création d'un bruit de fond qui, suivant les cas, peut être très important (rend impossible toute recherche de structure fine).

- Apparition d'un dédoublement "croisé" sur le spectre, ainsi que des modulations mentionnées précédemment.

Initialement nous n'avions pas choisi d'écrire un autre programme de TFR, car en ASSEMBLEUR c'est un long travail, mais au contraire de remédier à ses défauts. Les résultats ont été améliorés, mais n'étaient toujours pas satisfaisants; nous avons donc décidé d'en écrire un autre.

A titre d'exemple, la figure (1) donne les Transformées de Fourier respectives du même interférogramme et effectuées dans les mêmes conditions. La comparaison est édifiante.

Remarque : Il est possible de trouver des conditions pour lesquelles la transformée calculée par la TFR NICOLET est moins mauvaise, mais les résultats ne sont jamais excellents : le calcul apporte toujours des erreurs, ce qui n'est pas le cas avec le programme que nous avons écrit.

#### Description du programme FASTFT

Le programme ASSEMBLEUR TFR que nous avons écrit est basé sur l'algorithme rapide de Cooley-Tukey. Il est inspiré de la routine FORTRAN V FOURIE C 399 de la bibliothèque de programmes de l'UNIVAC 1108 de l'Université de Genève, laquelle est basée sur une routine ALGOL /34/. Nous avons porté le choix sur cette routine, car elle a été largement testée et est d'un usage simple.

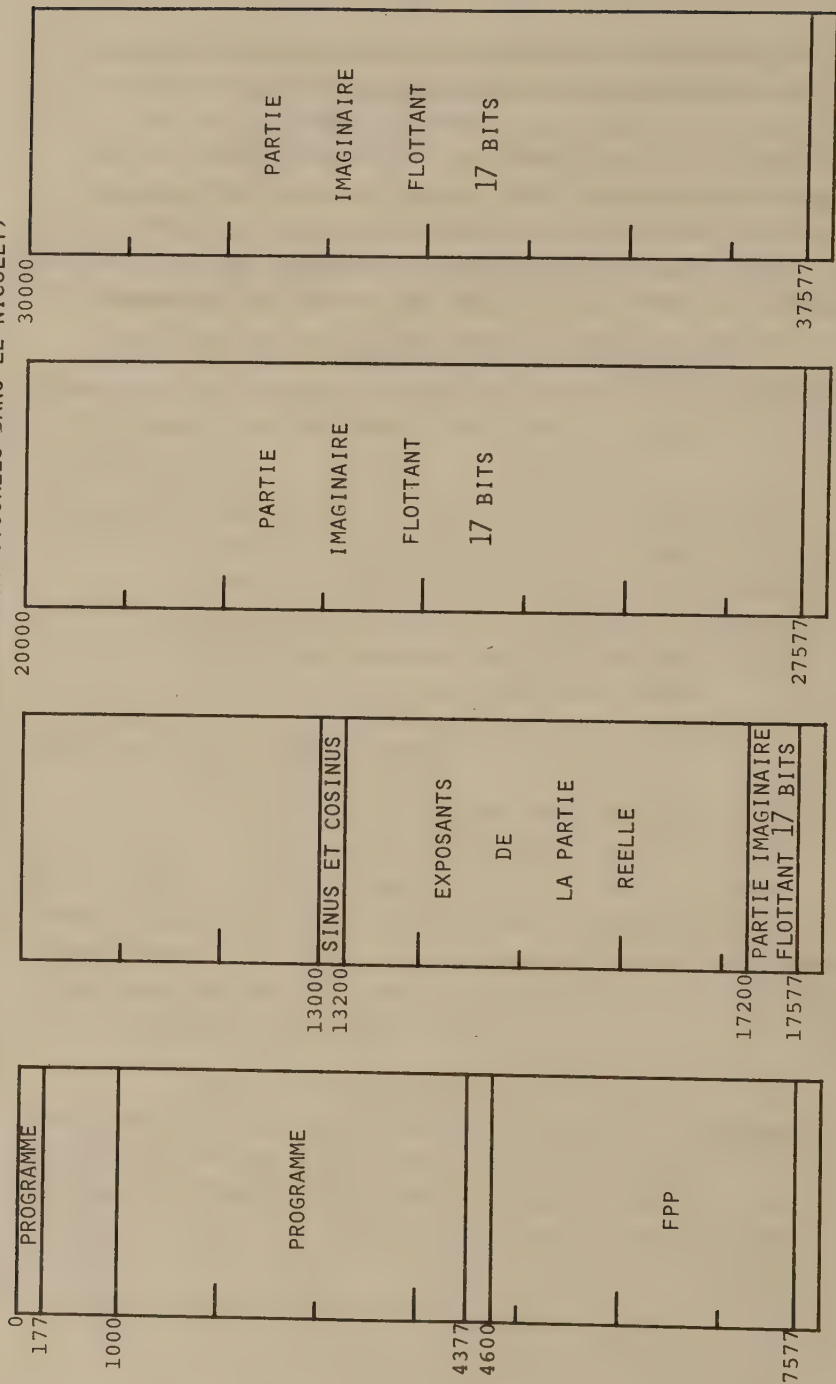
Dans le but d'effectuer le calcul aussi précisément que possible, nous avons utilisé pour le stockage des données intermédiaires un format flottant 2 mots 17 bits (6 bits d'exposant, 18 bits de mantisse). Les calculs sont effectués à l'aide du Floating point Package 23 bits EAE.

Avec ces exigences de précision de calcul de la TFR sur 4K de données, la mémoire disponible (16K 12 bits + 4K 18 bits) nous a contraints de stocker les mantisses de la partie réelle du signal dans les 4K 18 bits NICOLET et les exposants correspondants dans le PDP, à raison de deux par mot PDP. La partie imaginaire est entièrement dans le PDP. Ainsi les données flottantes 17 bits occupent les 4K NICOLET et 10K PDP. Le programme est conçu pour effectuer le calcul sur des fichiers comprenant  $2^n$  points, tels que  $n \leq 12$ , avec n entier.



# ORGANISATION EN MEMOIRE DU PROGRAMME FASTFT DANS LE PDP.

(LES MANTISSES DE LA PARTIE REELLE SONT STOCKEES DANS LE NICOLET)



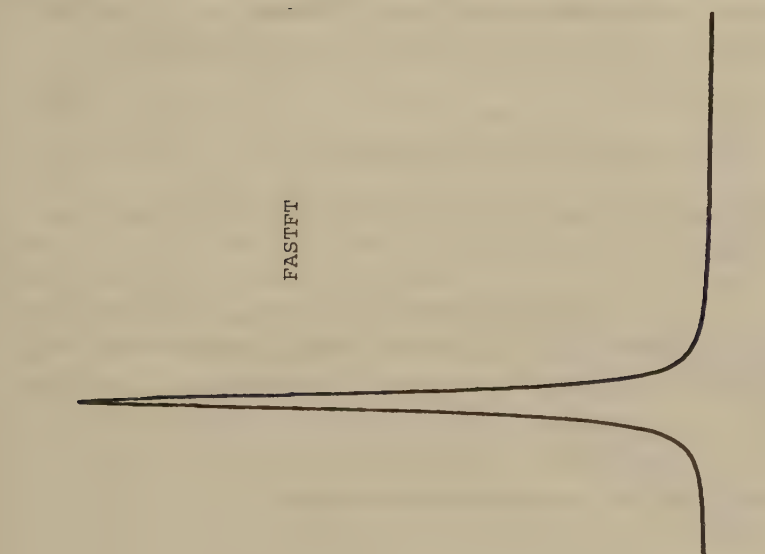


Fig. 9.4.1. Transformées de Fourier d'un même interférogramme par FASTFT et FFT NICOLET.  
(échelles identiques)

# IX - 4 - 2 - 2 CALCUL DU MODULE - PROGRAMME MODULE

Cette routine est simplement la programmation de la fonction

$$M(J) = \{ (R(J))^2 + (I(J))^2 \}^{\frac{1}{2}} \quad J = 1, \dots, 2^{n-1}$$

où  $\{R\}$  et  $\{I\}$  sont les parties réelle et imaginaire du spectre.

# IX - 4 - 2 - 3 CORRECTION DE PHASE AUTOMATIQUE

## Principe de la correction de phase

Considérons un signal temporel dont le spectre ne présente qu'une raie lorentzienne pure. Le signal temporel est de la forme :

$$F(t) = F_0 \sin(\omega t - \phi) e^{-t/T} \quad \phi \text{ est la phase du signal}$$

$\omega$  est la fréquence du signal par rapport au référentiel de détection.

Corriger la phase revient à translater ce signal dans le temps. L'opération correspondante de mise en phase dans le domaine fréquentiel se fait à l'aide des relations bien connues :

$$R(J) = R_F(J) \cos(\phi) - I_F(J) \sin(\phi)$$

$$I(J) = R_F(J) \sin(\phi) + I_F(J) \cos(\phi)$$

où  $\{R_F\}$  et  $\{I_F\}$  sont les parties réelle et imaginaire de la Transformée de Fourier de  $F(t)$ .

D'une manière générale, l'angle  $\phi$  n'est pas forcément le même sur tout le spectre. Il est fonction de  $J$  et, en première approximation, on peut l'exprimer par la relation simple :

$$\phi(J) = A + B.J/(2^{n-1})$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes à déterminer.

La constante B permet de corriger approximativement la variation du déphasage le long du spectre ou même le long d'une raie.

Si  $B = 0$ , il n'y a que deux grandeurs trigonométriques à calculer :

$\cos(A)$  et  $\sin(A)$

pour la correction complète.

Si  $B \neq 0$ , on doit déterminer  $\cos(\phi(J))$  et  $\sin(\phi(J))$  pour chaque valeur de J. Pour rendre ces calculs rapides, nous utilisons une table de 3600 valeurs de sinus et cosinus.

Le programme CORFAL effectue cette correction pour des valeurs données de A et de B. Il a été intégré dans un programme de correction de phase automatique d'une raie, CORFA2.

L'automatisation de la correction de phase d'un spectre de plusieurs raies peut être envisagée de deux manières :

- correction globale sur tout le spectre, en ajustant les paramètres A et B,
- correction de phase de chaque raie individuellement.

La première méthode semble a priori plus favorable, mais les tests que nous avons effectués ont montré qu'une correction globale nécessite l'utilisation d'une fonction moins simple qu'une fonction linéaire de A et de B. Cela nécessiterait l'adoption d'une routine de minimisation à plusieurs variables et le temps de calcul serait prohibitif sur le PDP. De plus, un tel traitement mathématique exige entre autres certaines caractéristiques (régularité de la ligne de base, grand rapport S/N de même qualité pour toutes les raies, etc.) du signal, qu'il ne présente généralement pas.

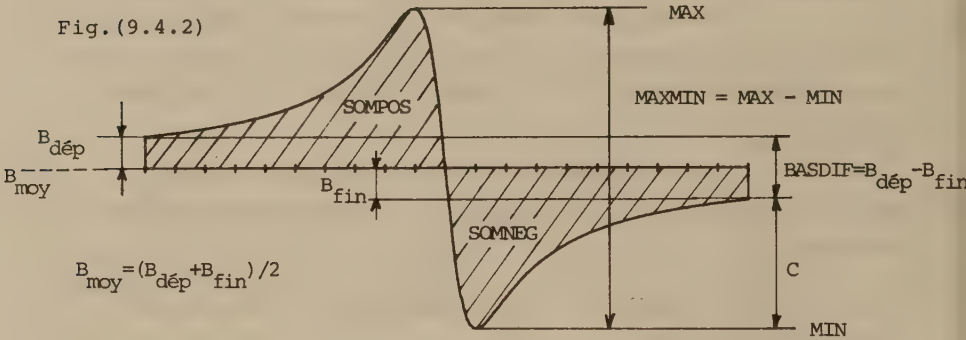
La deuxième méthode reste donc la seule à envisager, mais pour être utilisée automatiquement sur un spectre entier, elle nécessite l'élaboration d'une méthode de recherche des raies que nous présentons plus loin.

#### A) Correction de phase automatique d'une raie -

##### Programme CORFA2

Il importe de définir les grandeurs significatives permettant de représenter "l'état de phase" d'une raie par une fonction E. Considérons, par exemple, la composante réelle d'une raie déphasée d'environ  $-90^\circ$  et dont les bases  $B_{\text{dép}}$  et  $B_{\text{fin}}$  sont différentes :

Fig. (9.4.2)



$$C \begin{cases} < k_1 \cdot |MAXMIN| \implies C = 1 \\ \geq k_1 \cdot |MAXMIN| \implies C = X \gg 1 \end{cases}$$

$$BASDIF \begin{cases} < k_2 \cdot |MAXMIN| \implies BASDIF = 1 \\ \geq k_2 \cdot |MAXMIN| \implies BASDIF = Y \gg 1 \end{cases}$$

L'état de phase est défini par la fonction :

$$E = \frac{SOMPOS}{SOMNEG \cdot C \cdot BASDIF} + k_3 \cdot MAX$$

$k_1$ ,  $k_2$ , et  $k_3$  sont des paramètres à ajuster.

Nous avons développé un algorithme qui recherche le maximum de la fonction numérique E. Cet algorithme est développé spécifiquement pour la correction de phase et est inspiré des méthodes d'optimisation de fonctions à une variable de dichotomie et de Fibonacci /61/.

Etant donné que l'on corrige chaque raie individuellement et que la phase varie peu du début à la fin de la raie, seul A intervient dans la correction de phase automatique (B = 0) et la méthode d'optimisation à une variable est suffisante.

Cette première mise en phase n'est pas toujours parfaite et le programme continue cette minimalisation en remplaçant la fonction E par la fonction E' :

$$E' = \frac{k_4}{LRDIF.C}$$

où  $LRDIF = |LEFSOM - RIGSOM|$

avec LEFSOM = somme de M points sur la gauche du maximum  
et RIGSOM = somme de M points sur la droite du maximum.

M est calculé par le programme pour chaque  $pic.k_4$  est un paramètre à ajuster.

L'utilisation de la fonction E' ne peut se faire que lorsque la raie est proche de son meilleur état de phase. Il faut remarquer que E et E' ont tendance à symétriser la raie : leur application à des raies naturellement asymétriques est délicate.

#### B) Correction de phase automatique d'un spectre de plusieurs raies - Programme MAXPHA

Comme dit précédemment, nous avons développé le programme MAXIMA qui effectue la recherche systématique des raies d'un spectre. Combiné avec CORFA2, il donne le programme MAXPHA, lequel effectue la correction de toutes les raies du spectre et imprime au Teletype les positions, intensités et largeurs des raies de la partie réelle du spectre et de son module.

### Description de MAXIMA

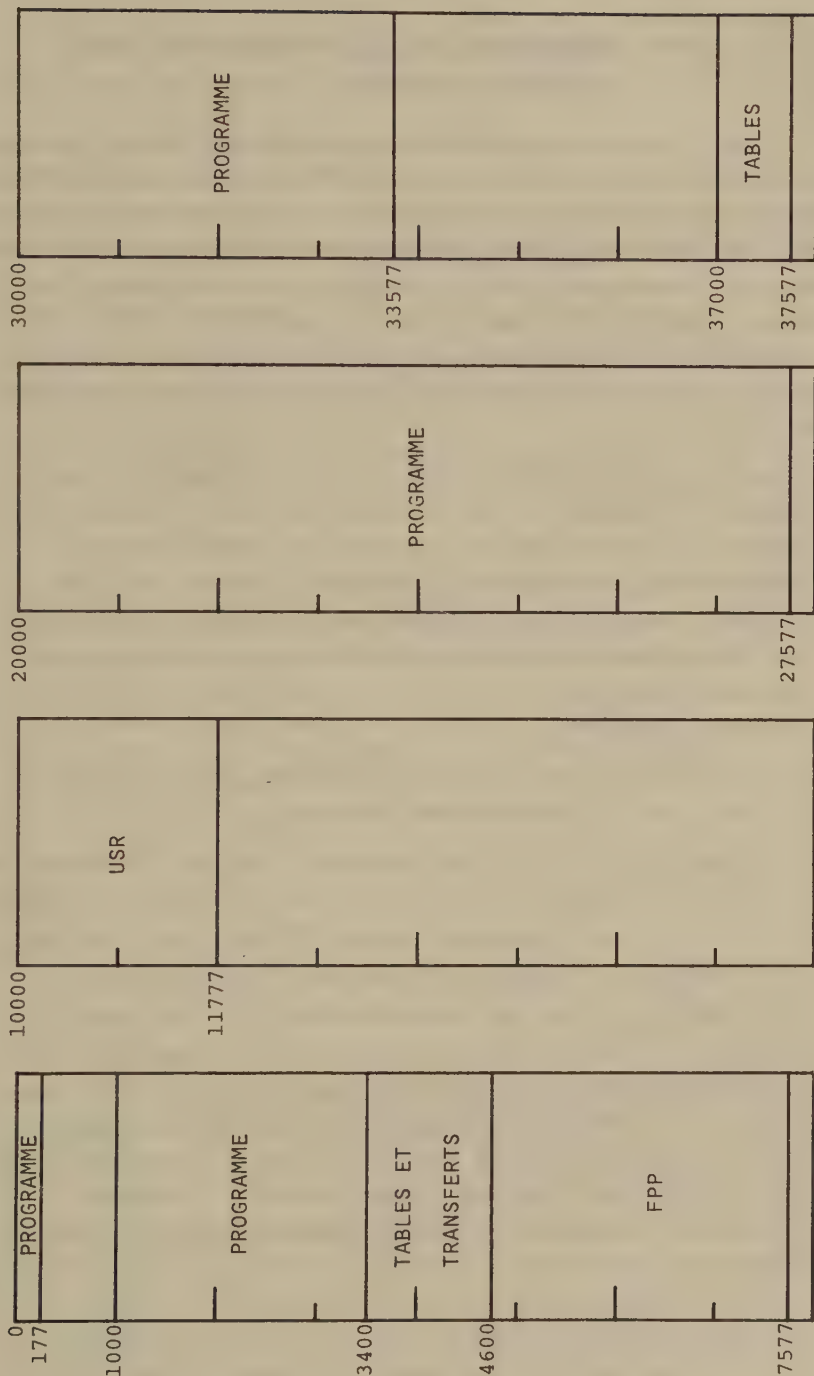
La recherche automatique des raies d'un spectre est loin d'être simple /62/ et ceci pour plusieurs raisons. Lors de l'acquisition des données, un certain nombre de perturbations périodiques sont enregistrées en même temps que la signal. Elles ne disparaissent pas avec l'"averaging" et sont trop importantes pour être noyées dans le bruit de fond. Après exécution de la Transformation de Fourier, ces perturbations se retrouvent sous forme de fortes ruptures, quasi ponctuelles, du signal; il est donc nécessaire de les éliminer au mieux. C'est donc la première opération effectuée par MAXIMA, au moyen d'un algorithme travaillant sur la dérivée du signal. Le module du spectre est calculé pour faciliter la recherche des maxima, les questions de phases étant éliminées.

Pour une meilleure définition des raies, le rapport S/N est augmenté en convoluant le module selon une technique différenciée par tranches d'intensité. Dans l'étape suivante, le programme effectue sur le module la recherche automatique des maxima. L'algorithme de détermination des raies utilise sur tout le spectre une technique de localisation des intersections du signal avec une "ligne" horizontale se déplaçant en intensité.

En résumé, le programme MAXPHA effectue les opérations :

- Transfert DECTape  $\longrightarrow$  NICOLET DE (R,I)
- Calcul du module dans le NICOLET et son écriture sur DECTape
- Exécution de MAXIMA sur le module dans NICOLET
- Transfert DECTape  $\longrightarrow$  NICOLET DE (R,I)
- Correction de phase de (R,I)  $\implies$  (R,I)<sub>c</sub> sur la base des informations obtenues par MAXIMA
- Transfert NICOLET  $\longrightarrow$  DECTape de (R,I)<sub>c</sub>
- Détermination sur R<sub>cor.</sub> et module de : positions, largeurs et intensités des raies.





IX - 4 - 2 - 4    TRAITEMENTS IMPLIQUANT UNE MODIFICATION  
DU SIGNAL - TRAITS

Pour mettre en évidence certaines caractéristiques du spectre, il est souvent nécessaire de lui appliquer certains traitements mathématiques (convolutions, interpolations). En vertu des propriétés de la Transformation de Fourier, ces traitements s'effectuent plus facilement et plus rapidement dans le domaine temporel. Pour des raisons de rapidité de calcul et d'automatisation, nous avons programmé en ASSEMBLEUR les traitements que nous utilisons le plus fréquemment. Ces traitements sont :

- Interpolation du spectre : une contraction dans l'espace temporel correspond à une interpolation dans l'espace fréquentiel et vice versa; nous effectuons l'interpolation spectrale en augmentant le dwell-time du signal temporel. On transforme un interférogramme de dwell-time  $x$  en un interférogramme de dwell-time  $n.x$ , où  $n$  entier  $> 1$  est le facteur d'interpolation. Nous avons deux possibilités pour effectuer ce calcul :

- i ) l'interférogramme final est obtenu en prenant un point sur  $n$  de l'interférogramme de départ,
- ii) chaque point de l'interférogramme final est la moyenne des  $n$  points correspondants de l'interférogramme de départ.

Il est clair que l'exécution des opérations i) et ii) ne donne pas, après TFR, exactement le même spectre. L'opération i) donne une interpolation exacte du spectre, alors que ii) exécute, en même temps que la contraction de l'interférogramme, une opération apparentée à la convolution /10/, qui correspond à l'application d'un filtre basse-pass sur le spectre et modifie très faiblement la forme des raies sans toucher leur position. Cette méthode a l'avantage d'augmenter le rapport S/N et ce, d'autant plus que  $n$  est grand.

Dans les deux cas, il faut prendre garde à ne pas dépasser la fréquence de Nyquist.

Dans chaque cas, l'interférogramme contracté est translaté en intensité, de façon que sa base moyenne soit nulle, et complété par des zéros pour atteindre le nombre de points  $N = 2^n$  désiré avant l'exécution de la TFR.

- Convolution spectrale : Définissons l'interférogramme  $FID(t)$  comme étant un vecteur de  $N$  points numérotés de 1 à  $N$ , pour les valeurs temporelles correspondantes  $t = t_0$  à  $t = t_1 > t_0$ . Convoluer le spectre par une fonction  $G(v)$  revient à multiplier l'interférogramme par la fonction  $F(t)$ , Transformée de Fourier inverse de  $G(v)$ .

Suivant la forme analytique de  $F(t)$ , la convolution a pour effet d'augmenter la résolution et/ou d'augmenter le rapport  $S/N$ . Nous avons programmé quatre fonctions de base qui permettent une grande variété d'opérations :

- i )  $F(I) = 1$  ,  $0 \leq I \leq M$   
 $F(I) = 1 - \{(I-M)/(N-M)\}$  , avec  $N > M$  et  $M < I \leq N$
- ii )  $F(I) = 1$  ,  $0 \leq I \leq M$   
 $F(I) = e^{-(I-M)/T}$  ,  $M < I \leq N$  avec  $N > M$  et  
 $T =$  facteur d'amortissement
- iii)  $F(I) = 1 - e^{-I/T}$  ,  $0 \leq I \leq N$
- iv )  $F(I) = k_1$  ,  $0 \leq I \leq M$   
 $F(I) = k_2 - e^{-(I-M)/T}$  ,  $M < I \leq N$  avec  $N > M$ ,  $k_2 > k_1$

Ces quatre fonctions peuvent être appelées successivement et dans l'ordre désiré, afin d'obtenir à la fois une augmentation de la résolution et du rapport  $S/N$ .

- Elimination de modulations du spectre : Le spectre peut présenter des modulations importantes basse fréquence de la ligne de base. Elles proviennent des premiers points de l'interférogramme et elles sont éliminées en effectuant une translation de l'interférogramme avec élimination de  $N'$  points au début du signal.

IX - 4 - 2 - 5 COPIE SUR PAPER-TAPE DES FICHIERS  
DE DONNEES DECTape

Dans le but d'un traitement ultérieur des données au moyen de l'UNIVAC 1108 de l'Université de Genève, nous avons écrit le programme DECPAP, qui copie les fichiers de données DECTape sur paper-tape, ce dernier support étant le seul compatible avec les deux ordinateurs. Pour obtenir un volume de paper-tapes minimum, nous n'avons pas adopté les caractères ASCII, mais nous avons opté pour le format binaire. Chaque mot 24 bits DECTape (18 bits significatifs) est traduit en trois caractères paper-tape de six bits chacun. Les étapes de lecture-décodage (ordinateur NOVA) des paper-tapes, de transfert NOVA-UNIVAC, de décodage et de traitement sur l'UNIVAC sont décrites ultérieurement.

\*\*\*\*\*

Les cinq programmes décrits ci-dessus ont été intégrés dans AUTOMA comme sous-routines de traitement de fichiers. Pour les opérations de TFR et de correction de phase automatique, les programmes résultants dépassent les 16K PDP et 4K NICOLET disponibles et nous avons adopté une technique d'"overlays". Il en résulte les cinq programmes suivants :

- 1) AUTFFT : réunion de AUTOMA et FASTFT
- 2) AUTMOD : réunion de AUTOMA et MODULE
- 3) AUTPHA : réunion de AUTOMA et MAXPHA
- 4) AUTRAT : réunion de AUTOMA et TRAITA
- 5) AUTPAP : réunion de AUTOMA et DECPAP

IX - 5 PROGRAMME COMBINANT LES DEUX TYPES D'OPERATIONS :  
GESTION DE L'EXPERIENCE ET TRAITEMENT DE  
L'INFORMATION

Les deux catégories de programmes décrits ci-dessus effectuent séparément les opérations automatisées :

- gestion des expériences
- traitement des informations

Cette manière de procéder est de loin la plus rationnelle lorsqu'elle s'applique à des expériences qui sont par nature du travail "à la chaîne" (étude Zeeman monocristaux, successions d'échos, etc.)

Par contre, toute une catégorie d'études ne présente pas du tout ce caractère répétitif et la rationalisation du travail doit être envisagée différemment. Le cas est fréquent où l'investigation d'un produit est faite sans variation de paramètres.

Nous avons donc développé le programme SPECTR, qui, suivant l'option choisie, effectue tout ou partie des opérations suivantes :

- Enregistrement du signal selon PLUFID
- Exécution FFT
- Calcul du module
- Exécution de la routine MAXPHA

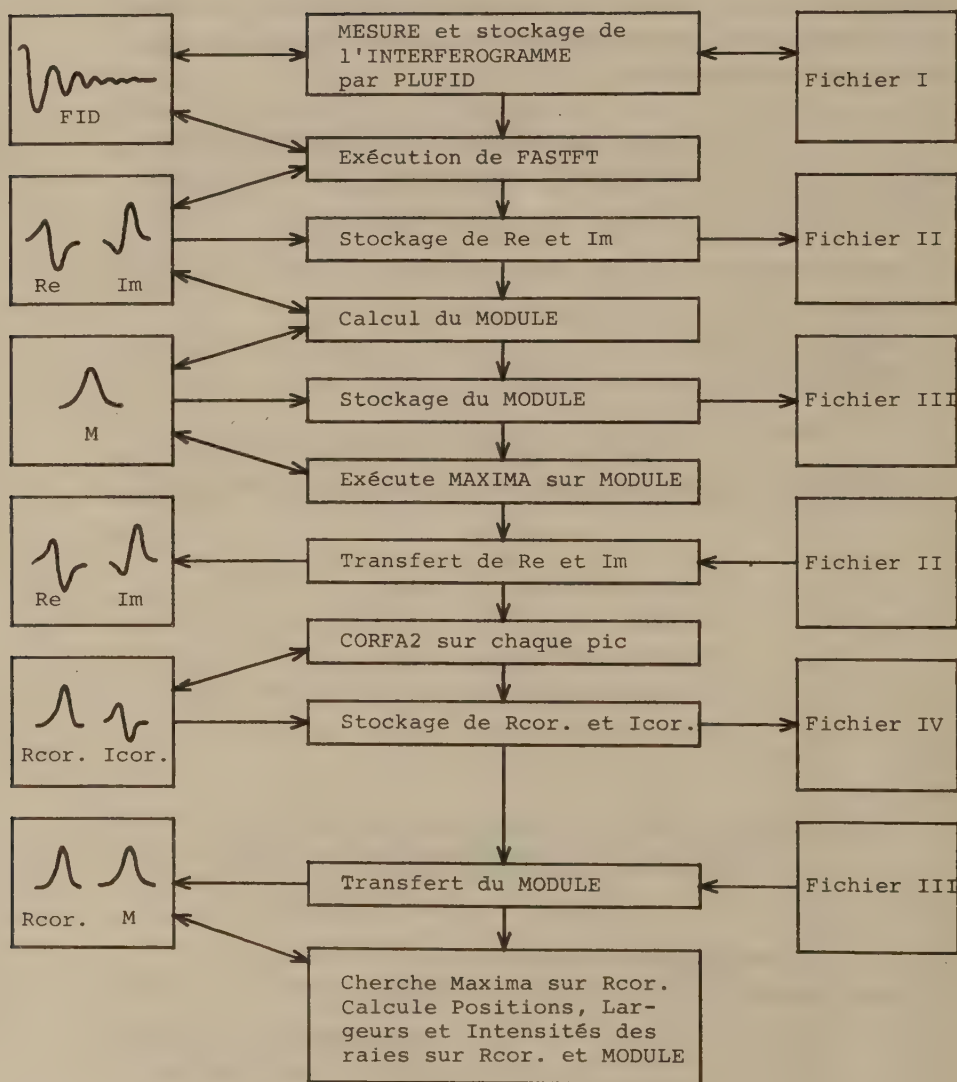
La dimension du programme dépassant largement la mémoire à disposition, celui-ci travaille en "overlays".

SCHEMA DE FONCTIONNEMENT DU PROGRAMME SPECTR.

NICOLET

PDP 8/E

DEctape



IX - 6    PROGRAMMES EN LANGAGES BASIC ET FORTRAN II  
POUR LE TRAITEMENT DES DONNEES AVEC LA  
CONFIGURATION PDP - NICOLET

Les différentes fonctions "fenêtres signal"  $\omega_s(t)$  énumérées en IX - 3-2-5, ont été programmées dans différentes sous-routines écrites en langages FORTRAN ou BASIC.

Le PDP étant relié au NICOLET, nous pouvons utiliser tous les avantages de ce dernier et, en particulier, celui de visualiser les résultats à chaque étape du filtrage numérique. L'utilisation de la mémoire NICOLET a nécessité l'écriture de deux interfaces software :

- un interface en langage ASSEMBLEUR, compatible avec le BASIC, en utilisant les valeurs données par "OS/8 BASIC SYMBOL TABLE",
- un interface en langage SABR, compatible avec le FORTRAN II.

Nous ne décrivons ici que le plus important de ces programmes: WINDOW; il est écrit en langage BASIC, et non en ASSEMBLEUR, pour des raisons de commodité d'écriture; néanmoins, les fonctions les plus importantes ont été intégrées dans le programme ASSEMBLEUR TRAITA décrit en IX - 4-2-4.

IX - 6 - 1    PROGRAMME WINDOW

Le programme WINDOW est constitué de 23 sous-routines calculant chacune une fonction  $Q_i$  basée sur l'une des 27 fenêtres données en IX - 3-2-5.

Le signal  $F(k)$  étant composé de  $N$  échantillons tels que :  $0 \leq k \leq N-1$ , le programme demande pour chaque fenêtre choisie, non seulement les paramètres caractéristiques de la forme de la fenêtre, mais également les limites de la variable  $k$  entre lesquelles cette fenêtre va agir.



Domaine d'application de  $Q_i(k)$  :  $k_{1i} \leq k \leq k_{2i}$

Sur la base des paramètres donnés pour chacune des  $n$  fenêtres choisies, le programme calcule la fenêtre globale produit (comme décrit en IX - 3.2.5) :

$$\omega_{gs}(k) = \prod_{i=1}^n Q_i(k), \quad k = 0, 1, \dots, N-1$$

Le signal  $F(k)$  initialement stocké dans la mémoire NICOLET est transféré sous forme de variables BASIC flottantes dans les mémoires PDP. On effectue alors l'opération :

$$F_1(k) = F(k) \cdot \omega_{gs}(k), \quad k = 0, 1, \dots, N-1$$

Liste des fonctions fenêtres  $Q_i$  calculées par WINDOW

Les numéros indiqués entre [ ] se rapportent à la liste des fonctions données en IX - 3.2.5.

1) Base à zéro

Translation en intensité du signal de façon que la moyenne des  $m$  derniers points du signal soit nulle.

2) Translation

Translate le signal comme décrit en IX - 4-2-4.

3) Augmentation de Dwell time

Opère comme en IX - 4-2-4.

4) Multiplication par une droite

$$Q(k) = A + \{(B-A) / (k_2 - k_1)\} \cdot (k - A)$$

Exécute entre autres : [1] , [2]

5)  $Q(k) = \{A + B (k/M)^{\alpha} 1\}^{\alpha 2}$

Exécute entre autres : [2], [4], [5], [7], [9-11]

6) Parzen II; idem [6]

7) Famille algébrique II; idem [8]

8)  $Q(k) = \{\text{sinc}(A\pi k/M)\}^{\alpha}$

Exécute entre autres : [12]

$$9) Q(k) = A + \{ \sin (B\pi k/M + C) \}^{\alpha_1} / \{ \sin (D\pi k/M + E) \}^{\alpha_2}$$

$$10) Q(k) = \{ A+B \cos^{\alpha_1} ( (C\pi k/M)^{\alpha_2} + D ) \}^{\alpha_3}$$

Exécute entre autres : [13 - 19]

$$11) Q(k) = A+B \exp \{ - C(k/m)^{\alpha} \}$$

Exécute entre autres : [24 - 27]

$$12) Q(k) = A+B (1-C.k/M) \cos (D\pi k/M)+(E/\pi) \sin (F\pi k/M)$$

Exécute entre autres : [21]

$$13) \text{ Neave; idem [22]}$$

$$14) \text{ Priestley; idem [23]}$$

$$15) Q(k) = A \exp \{ -B(k/M)^{\alpha_1} \} + C/(1+D k^2)^{\alpha_2} + E$$

Exécute entre autres : [24], [25], [27]

$$16) Q(k) = A \exp \{ (-B (k/M)^{\alpha_1} \} + \{ C \cos (2\pi k/M_2 + D) + E \}^{\alpha_2}$$

Exécute entre autres : [13-17], [19], [24], [25], [27]

$$17) Q(k) = \sum_{j=1}^n \{ A_j + B_j \cos ( (\pi k(j-1)/M) + C_j ) \}^{\alpha_j}$$

$$18) Q(k) = \sum_{j=1}^n A_j \exp \{ -B_j (k/M)^{\alpha_j} \}$$

$$19) \text{ Fraser-Suzuki; idem [28]}$$

$$20) Q(k) = \sum_{j=1}^n A_j \{ \text{sinc} (B_j \pi k/M) \}^{\alpha_j}, B_j \neq 0, \forall j$$

$$21) Q(k) = \sum_{j=1}^n A_j (k-B_j)^{\alpha_j}; \text{ si } \alpha_j < 0, B_j \text{ ne doit pas être entier, } \forall j.$$

22) Somme générale :

$$Q(k) = \sum_{j=1}^{n_1} A_j^{(1)} \exp \{ -B_j^{(1)} (k/M)^{\alpha_j^{(1)}} \} \\ + \sum_{j=1}^{n_2} A_j^{(2)} / \{ 1 + (2^{B_j^{(2)}} - 1) (4 k^2 C_j^{(2)}) \}^{\alpha_j^{(2)}} / B_j^{(2)}, \\ + \sum_{j=1}^{n_3} \{ A_j^{(3)} + D_j \cos ( (\pi k j/M + E_j) ) \}^{\alpha_j^{(3)}}$$

$$+ \sum_{j=1}^{n_4} A_j^{(4)} \{ \text{sinc} (F_j k\pi/M) \}^{\alpha_j^{(4)}}$$

$$+ \sum_{j=1}^{n_5} A_j^{(5)} (k - G_j)^{\alpha_j^{(5)}}$$

23) Produit par une cosinusoïde :

$$Q(k) = A \cos \{ (B 2\pi k/4096) + C \}$$

B correspond au nombre de points de déplacement en fréquence si la TFR est effectuée sur 4K.

Remarques : 1) chaque fois que la grandeur M intervient dans l'une de ces fenêtres  $Q_i$ , on a la signification

$$M = k_2 - k_1$$

2) les fonctions trigonométriques, ainsi que la fonction exponentielle du BASIC étant d'une précision insuffisante, nous les avons remplacées par de meilleures approximations polynomiales. Partout où cela est possible, nous avons utilisé des formules de récurrence (dont la fiabilité a été largement testée) pour accélérer le calcul de ces grandeurs trigonométriques et exponentielles.

## IX - 6 - 2 INTERPOLATION

Soit un spectre échantillonné de manière à présenter  $x_1$  Herz/point. Nous appelons interpolation le calcul d'un spectre présentant  $x_2$  Hz/point, tel que  $x_2 < x_1$ .

Il y a différentes manières d'effectuer l'interpolation d'un spectre, elles sont connues depuis longtemps. Nous en mentionnons quatre :

1) interpolation par la méthode dite des différences finies ou par l'ajustement d'un polynôme ou d'une autre fonction par une méthode de moindres carrés;

2) application de la formule IX-3-38, si l'on désire travailler seulement sur le spectre.

Bartholdi et Ernst /30/ présentent une généralisation de cette relation.

3) procédure via la TF :

a) en calculant, par la Transformation de Fourier normale, autant de points du spectre que l'on désire,

b) en augmentant artificiellement le nombre de points de la ligne de base du signal temporel (avec la condition  $N = 2^n$ ), puis en effectuant la TFR;

4) en conservant  $N = 2^n$ , on augmente numériquement le "DT" de l'interférogramme en contractant celui-ci, puis on effectue la TFR.

Nous procédons généralement par 3) ou 4).

#### IX - 6 - 3 REMARQUES CONCERNANT DES PUBLICATIONS RECENTES

Comme nous l'avons dit précédemment, la création des "fenêtres-signal" pour l'augmentation du rapport S/N et de la résolution demande une bonne connaissance des propriétés de la Transformation de Fourier, ainsi qu'une certaine habitude du filtrage numérique.

Récemment, plusieurs publications /98,104-108/ ont présenté des cas particuliers sous l'appellation :

- "convolution differences techniques".

Les propriétés de la TF montrent que ceci n'est rien d'autre que l'application d'une fenêtre-signal particulière, suivie d'une TF. En ce qui nous concerne, ces cas particuliers ne sont qu'une partie des applications que nous effectuons avec le programme WINDOW.

LISTE DES PRINCIPAUX PROGRAMMES ASSEMBLEUR  
POUR LA GESTION DES EXPERIENCES ET LE TRAITEMENT DU SIGNAL

---

AUTOMA : programme de gestion de fichiers de données

CORFA1 : correction de phase non automatique du spectre

CORFA2 : correction de phase automatique d'une raie

DECPAP : transfert DECTape —> paper tape d'un fichier de données

ECHO : gestion automatique des expériences d'échos de spins

FASTFT : programme de Transformation de Fourier Rapide

MAXIMA : recherche automatique des raies d'un spectre

MAXPHA : correction de phase automatique de toutes les raies d'un spectre par exécution successive de MAXIMA et CORFA2

MODULE : calcul du module d'un spectre en fonction de ses parties réelles et imaginaires

PLUFID : mesure d'un signal expérimental avec augmentation de l'averaging

SPECTR : mesure du signal selon PLUFID, ainsi que son traitement complet (FASTFT et MAXPHA)

TRAITA : interpolation, lissage, augmentation de résolution, élimination des modulations du spectre

VARPAR : gestion automatique des expériences mettant en jeu les variations d'un ou deux paramètres expérimentaux

REFERENCES CHAPITRE IX

- /1/ FABRI-TEK 1070 SERIE, FFT Data Handling System for NMR, FABRI-TEK INSTRUMENTS, Madison, USA (1970)
- /2/ Introduction to programming, DIGITAL EQUIPMENT CORPORATION, Maynard, USA (1972)
- /3/ Programming languages, DIGITAL EQUIPMENT CORPORATION, Maynard, USA (1972)
- /4/ PDP 8/E, PDP 8/M and PDP 8/F Small Computer Handbook, DIGITAL EQUIPMENT CORPORATION, Maynard, USA (1973)
- /5/ Instruction Manual for "C" Option (computer inface) for FABRI-TEK 1070 Series Signal Averaging Computers, FABRI-TEK INSTRUMENTS INC., Madison, USA (1969)
- /6/ OS/8 Handbook, DIGITAL EQUIPMENT CORPORATION, Maynard, USA (1974)
- /7/ OS/8 Software Support Manual, DIGITAL EQUIPMENT CORPORATION, Maynard, USA (1973)
- /8/ Lenk R., Lucken E.A.C., Pure Appl. Chem., 40 (1-2), 199-209 (1974) .
- /9/ Giezendanner D., Lenk R., Litzistorf G., J. Phys.E : Scientific Instruments, 8, 8-9 (1975)
- /10/ Max J., Méthodes et Techniques de Traitement du Signal et Applications aux Mesures Physiques, tome 1er, Masson, Paris (1972)
- /11/ Bendat J.S., Piersol A.G., Random Data Analysis and Measurement Procedures, Wiley, New York (1971)
- /12/ Bell R.J., Introductory Fourier Transform Spectroscopy, Academic Press, New York (1972)
- /13/ Jenkins G.M., Watts D.G., Spectral Analysis and its Applications, Holden-Day, San Francisco (1968)

- /14/ Chatfield C., The Analysis of Time Series : Theory and Practice, Chapman and Hall, London (1975)
- /15/ Stern J., de Barbeyrac J., Poggi R., Méthodes Pratiques d'Etude des Fonctions Aléatoires, Dunod, Paris (1967)
- /16/ Woolf S., O'Brien J.V., Cohen E., Hsiung J., Tichovolsky E.J., Report AFCRL-TR-74-0614, US Air Force, Hanscom AFB, Mass., USA (1975)
- /17/ Vanasse G.A., Stair A.T., Baker D.J., Aspen International Conference on Fourier Spectroscopy, 1970, AFCRL-71-0019 Special Report No 114, Air Force Systems Command, US Air Force (1971)
- /18/ Fauque J.-M., Etude et Réalisation d'un Analyseur de Densité Spectrale Energétique, Thèse Université de Grenoble (1970)
- /19/ Brumbach R.P., Techn.Rep. TR68-31, AC Electronics Defense Research Labs., Santa Barbara, Cal. (1968)
- /20/ Otnes R.K., Enochson L., Digital Time Series Analysis, Wiley, London
- /21/ Rabiner L.R., Gold B., Theory and Application of Digital Signal Processing, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, USA (1975)
- /22/ Gold B., Rader C.M., Digital Processing of Signals, McGraw-Hill, New York (1969)
- /23/ Cooley J.W., Lewis P.A.W., Welch P.D., The Fast Fourier Transform Algorithm and its Applications, Res.Pap. RC-1743, IBM Watson Research Center, Yorktown Heights, New York (1967)
- /24/ Arsac J., Transformation de Fourier et Théorie des Distributions, Dunod, Paris (1961)
- /25/ Ahmed N., Rao K.R., Orthogonal Transforms for Digital Signal Processing, Springer-Verlag, Berlin (1975)



- /26/ Brigham E.O., The Fast Fourier Transform, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, USA (1974)
- /27/ Bracewell R., The Fourier Transform and its Applications, McGraw-Hill, New York (1965)
- /28/ Lifermann J., Théorie et Applications de la Transformation de Fourier Rapide, Masson, Paris (1977)
- /29/ Papoulis A., The Fourier Integral and its Applications, McGraw-Hill, New York (1962)
- /30/ Bartholdi E., Ernst R.R., J. Magn.Res., 11, 9-19 (1973)
- /31/ Abragam A., Les Principes du Magnétisme Nucléaire, P.U.F., Paris (1961)
- /32/ Robinson E.A., Multichannel Time Series Analysis with Digital Computer Programs, Holden-Day, San Francisco (1967)
- /33/ Webb C., Rep. ARL-TR-70-22, Applied Research Labs. Univ. Texas, Austin, USA (1970)
- /34/ Dumermuth G., Flühler H., Med. Biol. Engng., 5, 319-31 (1967)
- /35/
  - a) Depeyrot M., Fondements Algébriques de la Transformation de Fourier Rapide, E/11, Centre d'Automatique de l'ENSMP (1968)
  - b) Depeyrot M., Extensions et Applications de la TFR, E/13, Centre d'Automatique de l'ENSMP (1970)
  - c) Depeyrot M., Fondements Algébriques de la Transformation de Fourier Rapide, Cahiers de l'IRIA, 3, 23-169 (1970)
  - d) Coffy J., Manuel Pratique d'Analyse Spectrale Rapide, E/12, Centre d'Automatique de l'ENSMP (1968)
  - e) Coffy J., Description d'Algorithmes de Transformation de Fourier, Cahiers de l'IRIA, 3, 171-99 (1970)

- /36/ a) Maynard H., Tech. Rep. ECOM-5363, US Army Electronics Command, Fort Monmouth, USA (1971)
- b) Maynard H., Tech. Rep. ECOM-5476, US Army Electronics Command, Fort Monmouth, USA (1973)
- /37/ Cooley J.W., Tukey J.W., Math. Comp., 19, 297-301 (1965)
- /38/ a) Cooley J.W., Lewis P.A.W., Welch P.D., J. Sound Vib., 12 (3), 315-37 (1970)
- b) Cooley J.W., Lewis P.A.W., Welch P.D., J. Sound Vib., 12 (3), 339-52 (1970)
- /39/ Cochran W.T. et al., Proc. IEEE, 55 (10), 1664-74 (1967)
- /40/ Iselin Ch., An Approach to Fast Fourier Transform, CERN 71-19, Genève (1971)
- /41/ Hartwell J.W., IBM J. Res. Devel., 15, 355-63 (1971)
- /42/ Gentleman W.M., Sande G., AFIPS Proc. 1966 Fall Joint Computer Conf., 29, 563-78 (1966)
- /43/ Bergland G.D., IEEE Spectrum, 6 (7), 41-52 (1969)
- /44/ Cooley J.W., Lewis P.A.W., Welch P.D., IEEE Trans. Audio Electr., 17 (2), 77-85 (1969)
- /45/ Cooley J.W., Lewis P.A.W., Welch P.D., IEEE Trans. Educ., 12 (1), 27-34 (1969)
- /46/ Depeyrot M., Mondelli J., Automatisme, 16 (4), 232-41 (1971)
- /47/ Read R.R., A Method to Computing the Fast Fourier Transform, Thesis, Rice University, Houston, USA (1968)
- /48/ Smith R.G., The Fast Fourier Transform and the Small Computer, Thesis, Carleton University, Ottawa, Canada (1969)
- /49/ Vermaas E.H.J., Fast Fourier Transformatie, Rep. W.R. 74-1, Konin. Nederl. Meteor. Inst., De Bilt, Nederland (1974)

- /50/ Kunt M., Rapport interne No 71.03, Chaire d'Electronique de l'EPF, Lausanne, Suisse (1971)
- /51/ De Coulon F., Neue Technik, 7, 276-84 (1973)
- /52/ Kunt M., de Coulon F., Bull. Techn. Suisse Romande, (8), 157-66 (1974)
- /53/ Theilheimer F., IEEE Trans. Audio Electr., 17 (2), 158-61 (1969)
- /54/ Singleton R.C., IEEE Trans. Audio Electr., 17 (2) 93-103 (1969)
- /55/ Kahaner D.K., IEEE Trans. Audio Electr., 18 (4), 442-50 (1970)
- /56/ Good I.J., IEEE Trans. Computers, 20, 310-7, (1971)
- /57/ Glassmann J.A., IEEE Trans. Computers, 19 (2), 105-16 (1970)
- /58/ Brigham E.O., Morrow R.E., IEEE Spectrum, 4, 63-70 (1967)
- /59/ Bellanger M., Bonnaval P., l'Onde Electrique, 48 (500), 962-72 (1968)
- /60/ Kunt M., AGEN-Mitteilungen, 13, 37-48 (1972)
- /61/ Charret G., Cours d'Analyse Numérique, Soc. Enseignement Supérieur, Paris
- /62/ Cooper J.W., The Minicomputer in the Laboratory, Wiley, New York (1977); p. 248
- /63/ Blackman R.B., Tukey J.W., The Bell System Technical Journal, 27, p. 185-282, p. 485-569 (1958)
- /64/ Bartlett M.S., Biometrika, 37, 1-16 (1950)
- /65/ Jenkins G.M., Technometrics, 3 (2), 133-66 (1961)
- /66/ Parzen E., Technometrics, 3 (2), 167-90 (1961)
- /67/ Hannan E.J., Time Series Analysis, Wiley, New York (1960)
- /68/ Tukey J.W., Technometrics, 3 (2), 191-219 (1961)

- /69/ Wonnacott T.H., *Technometrics*, 3 (2), 235-43 (1961)
- /70/ Akaike H., *Ann. Inst. Stat. Math. (Tokyo)*, 14 (1) 1-21 (1962)
- /71/ Priestley M.B., *Technometrics*, 4 (4), 551-564 (1962)
- /72/ Harris B., *Spectral Analysis of Time Series*, Wiley, New York (1966)
- /73/ Parzen E., *Time Series Analysis Papers*, Holden-Day (1967)
- /74/ Neave H.R., *Techn. Rep. 157*, Dep. Statistics Univ. Wisconsin, Madison, USA (1968)
- /75/ Sloane E.A., *IEEE Trans. Audio Electr.*, 17 (2), 133-7 (1969)
- /76/ Dunand J.J., *Traitement du Signal en Résonance Magnétique*, CEA-Bib-168, C.E.N. Saclay (1969)
- /77/ Ernst R.R., *IEEE Trans. Audio Electr.*, 18 (4), 380-4 (1970)
- /78/ Cohn-Sfetcu S., Caprini M., *Nucl. Instr. Meth.*, 85, 329-32 (1970)
- /79/ Shapiro R., *Rev. Geoph. Space Physics*, 8 (2), 359-87 (1970)
- /80/ Hannan E.J., *Multiple Time Series*, Wiley, New York (1970)
- /81/ Caprini M., Cohn-Sfetcu S., Manof A.M., *IEEE Trans. Audio Electr.*, 18 (4), 389-93 (1970)
- /82/ Blackburn J.A., *Spectral Analysis : Methods and Techniques*, Dekker, New York (1970)
- /83/ Brault J.W., White O.R., *Astron. Astrophys.*, 13, 169-89 (1971)
- /84/ Anderson T.W., *The Statistical Analysis of Time Series*, Wiley, New York (1971)
- /85/ Pickett H.M., Strauss H.L., *Anal. Chem.*, 44 (2), 265-70 (1972)

- /86/ Durrani T.S., Nightingale J.M., Proc. IEE, 119 (3), 343-52 (1972)
- /87/ Neave H.R., J. Amer. Stat. Ass., 67 (337), 152-8 (1972)
- /88/ Brumbach R.P., Techn. Rep. TR 72-34, Delco Electronics, Santa Barbara, USA (1972)
- /89/ Kendall M.G., Time Series, Griffin, London (1973)
- /90/ Papoulis A., IEEE Trans. Inf. Theory, 19 (1), 9-12 (1973)
- /91/ Godding E.G., Horlick G., Appl. Spectroscopy, 27 (2), 85-92 (1972)
- /92/ Velleman P.F., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 74 (2), 434-6 (1977)
- /93/ Smith M.R., Cohn-Sfetcu S., J. Phys. E: Scient. Instr., 8, 515-22 (1975)
- /94/ Burgess J.C., J. Acoust. Soc. Am., 58 (3), 556-67 (1975)
- /95/ Delayre J. Nouvelles méthodes d'observation de la RMN, Thèse, Univ. Grenoble, France (1975)
- /96/ Wertheim G.K., J. Electron Spect. Rel. Phenomena, 6, 239-51 (1975)
- /97/ Resch F.J., Abel R., Int. J. Numer. Meth. Engng., 9, 869-902 (1975)
- /98/ De Marco A., Wüthrich K., J. Magn. Reson., 24, 201-4 (1976)
- /99/ Ferrige A.G., Lindon J.C., J. Magn. Res., 31, 337-40 (1978)
- /100/ Ernst R.R., Adv. Magn. Res., 2, 1-135 (1966)
- /101/ Savitzky A., Golay M.J.E., Anal. Chem., 36, 1627-39 (1964)
- /102/ James F., Roos M., A System for Function Minimization and Analysis of the Parameter Errors and Correlations, CERN Computer Centre, Program Library, D 506, D 516, CERN Genève (1976)

- /103/ Welch P.D., IEEE Trans.Audio Electr., 15, 71 (1967)
- /104/ Campbell I.D. et all., J. Magn. Reson., 11,  
172-81 (1973)
- /105/ Moniz W.B., Sojka S.A., J. Magn. Reson., 12,  
214-5 (1973)
- /106/ Moniz W.B. et all., J. Magn. Reson., 13, 110-8  
(1974)
- /107/ Wagner G. et all., J. Magn. Reson., 20, 565-9  
(1975)
- /108/ Oldfield E. et all., J. Biol. Chem, 250 (16),  
6381-6402 (1975)

X - ANALYSE ET TRAITEMENT DE L'INFORMATION EXPERIMENTALE  
SUR L'ORDINATEUR UNIVAC 1108 DE L'UNIVERSITE DE GENEVE

Les différents traitements mathématiques nécessaires à l'interprétation de nos résultats expérimentaux utilisent beaucoup de temps d'ordinateur et font appel à des techniques numériques qu'il n'est pas raisonnable (voire inenvisageable) de développer sur notre mini-ordinateur. En outre, nous avons choisi d'utiliser le PDP prioritairement pour la gestion des expériences. Ce sont les raisons principales pour lesquelles nous avons développé une partie importante de nos calculs sur l'UNIVAC 1108. Ce dernier a de plus l'avantage de posséder un "plotter" performant, ce qui se révèle très utile.

Les différents traitements mathématiques que nous avons développés sur l'UNIVAC se divisent en trois groupes principaux :

- a) traitement des signaux expérimentaux temporels :  
conversion des données, Transformation de Fourier Rapide, filtrages et interpolations de plusieurs fichiers;
- b) ajustement de modèles théoriques aux résultats expérimentaux;
- c) calcul de spectres théoriques (monocristaux ou poudres) en présence d'un champ magnétique et/ou d'interactions magnétiques dipôle-dipôle et spin-spin.

X - 1 TRAITEMENT DES SIGNAUX EXPERIMENTAUX TEMPORELS

X - 1 - 1 TRANSFERT ET CONVERSION DES DONNEES

Le programme DECPAP, intégré dans la structure AUTOMA, donne, à partir des DECTapes, des fichiers "paper-tape" ayant la structure suivante :

- Le fichier paper-tape est subdivisé en "sous-fichiers" correspondant chacun à un fichier DECTape.



- Chaque sous-fichier paper-tape commence et se termine par une "marque" spécifique (100 octal).
- Au début de chaque sous-fichier, les huit premiers caractères sont les symboles ASCII six bits du nom du fichier DECTape.
- A la suite du nom, on trouve la copie du fichier DECTape correspondant, chaque "mot" DECTape étant représenté par trois caractères de six bits.

Le transfert "fichier paper-tape" —> fichier disque UNIVAC s'effectue de la manière suivante :

a) Transfert paper-tape —> disque NOVA :

Nous avons écrit le programme FORTRAN DISNOV, lequel lit la paper-tape et transfère le fichier sur le disque NOVA. La NOVA ayant des mots de 16 bits, les caractères paper-tape sont groupés deux à deux, après avoir été transformés afin d'être interprétables lors du transfert b).

b) Transfert disque NOVA —> disque UNIVAC :

Ce transfert s'effectue aussi avec le programme DISNOV via le système SORGUE existant pour la liaison téléphonique NOVA <—> UNIVAC. Les mots NOVA de 16 bits sont groupés deux à deux pour donner des mots UNIVAC de 36 bits.

c) Conversion :

Les mots UNIVAC obtenus à ce stade ne sont pas interprétables directement. Nous avons pour cela écrit un programme (CONVER) de conversion en langage FORTRAN-ASCII, qui crée un nouveau fichier disque UNIVAC structuré en sous-fichiers directement interprétables. Cette conversion fait correspondre chaque mot NICOLET 18 bits à un mot UNIVAC 36 bits. Ce sont des fichiers de ce type qui sont traités ultérieurement par les programmes FFTAUT et RAIFIT.

X - 1 - 2     TRANSFORMATION DE FOURIER RAPIDE DE  
PLUSIEURS SOUS-FICHIERS - PROGRAMME FFTAUT

A partir d'un fichier disque (préparé comme décrit en X -1-1) FFTAUT effectue la TFR sur N points ( $N = 2^n$ ,  $n =$  entier  $\leq 15$ ) de N1 sous-fichiers choisis, après avoir éventuellement effectué un filtrage en pondérant le signal avec une fenêtre et augmenté le dwell time pour obtenir une interpolation du spectre.

De plus, le programme exécute au choix les opérations suivantes :

- Calcul du module de chaque spectre
- Dessin et/ou impression de la partie réelle
- Dessin et/ou impression de la partie imaginaire
- Dessin et/ou impression du module

Remarques: 1) La TFR utilisée dans ce programme est celle proposée dans l'ouvrage de Ahmed et Rao /1/, qui est rapide et précise.

2) La routine de dessin que nous avons écrite utilise la sous-routine DIAG /2/ de la bibliothèque de programmes de l'UNIVAC.

X - 2             AJUSTEMENT DE MODELES THEORIQUES AUX  
RESULTATS EXPERIMENTAUX

X - 2 - 1         PROGRAMMES POUR L'ETUDE DE MONOCRISTAUX EN RQN  
AVEC PERTURBATION ZEEMAN - CAS D'UN SPIN 3/2

X - 2 - 1 - 1    INTRODUCTION

En se référant aux paragraphes II - 4-3, III - 1, III - 2 et III - 3, on voit que les diagonales non nulles de l'hamiltonien (représenté dans la base  $\{|3/2\rangle, |1/2\rangle, |-1/2\rangle, |-3/2\rangle\}$ ) sont :

$$D1 = \{ A \eta \sqrt{3}, A \eta \sqrt{3} \}$$

$$D2 = \{ F \cdot \sqrt{3}, 2F, F \sqrt{3} \}$$

$$D3 = \{ 3A+3B, -3A+B, -3A-B, 3A-3B \}$$

(10 - 1)

$$D4 = \{ C \sqrt{3}, 2C, C \sqrt{3} \}$$

$$D5 = \{ A \eta \sqrt{3}, A \eta \sqrt{3} \}$$

où

$$A = \frac{e^2 q Q}{12}, B = \frac{\omega_z}{2} \cdot \cos \theta_z, C = \frac{\omega_z}{2} \cdot \sin \theta_z \cdot e^{-i\phi_z}$$

$$F = \frac{\omega_z}{2} \cdot \sin \theta_z \cdot e^{i\phi_z}$$

$$\text{et } \omega_z = \gamma \hbar H_0$$

La procédure de perturbations du paragraphe III - 4-1 donne quatre fréquences de transitions qui sont :

$$\omega_{12}^{\beta} = \omega_{12} - f_{12} \quad \omega_{12}^{\beta'} = \omega_{12} + f_{12}$$

(10 - 2)

$$\omega_{12}^{\alpha} = \omega_{12} - g_{12} \quad \omega_{12}^{\alpha'} = \omega_{12} + g_{12}$$

où  $\omega_{12}$  est la fréquence RQN pure entre les états

$$\psi_1 \equiv | \pm \frac{1}{2} \rangle \quad \psi_2 \equiv | \pm 3/2 \rangle$$

$$f_{12} = \Delta_1 + \Delta_2 \quad g_{12} = | \Delta_1 - \Delta_2 |$$

(10 - 3)

$$\text{avec } \Delta_i = \omega_z \{ A_i \cos^2 \theta_z + \sin^2 \theta_z \cdot$$

$$\cdot (B_i + C_i \cos 2 \phi_z) \}^{\frac{1}{2}}$$

(10 - 4)

$\theta_z$  et  $\phi_z$  sont les coordonnées polaires de  $\vec{H}_0$  dans  $\Sigma_p$ .

Selon III - 6-1, les angles  $\theta_z$  et  $\phi_z$  sont remplacés par

$\theta_{x0}$   $\phi_{x0}$  et  $\alpha_x$  :  $\theta_{x0}$ ,  $\phi_{x0}$  sont les angles polaires constants de l'axe de rotation  $X_L$  du champ  $\vec{H}_0$  dans  $\Sigma_p$ , et  $\alpha_x$  est l'angle

de rotation autour de  $X_L$  (voir relations 3-50 à 3-59).

L'expérience consiste à mesurer les quatre fréquences données en (2) pour différentes valeurs de  $\alpha_x$  réparties sur une zone de  $180^\circ$ . Du point de vue expérimental, les mesures successives sont effectuées automatiquement, à intervalles réguliers de  $\alpha_x$ , par le programme VARPAR. Les signaux, stockés sur DECTape, sont, suivant les besoins, traités par le programme AUTRAT, puis transférés sur paper-tape par le programme AUTPAP. Le transfert "paper-tape  $\longrightarrow$  disque NOVA  $\longrightarrow$  disque UNIVAC" se fait avec le programme DISNOV. Les spectres (dessins et listings) sont obtenus par applications successives des programmes CONVER et FFTAUT. Les positions et intensités des raies sont déterminées par comparaisons des dessins (plotter UNIVAC) et listings des spectres correspondants. On obtient ainsi l'évolution des fréquences  $\omega_{12}^\beta$ ,  $\omega_{12}^\alpha$ ,  $\omega_{12}^{\alpha'}$  et  $\omega_{12}^{\beta'}$  en fonction de l'angle de rotation  $\alpha_x$ , ce qui correspond à quatre fonctions angulaires que nous appelons "lignes de raies"  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta'$  respectivement.

Ce qui vient d'être dit est valable pour une rotation autour de l'axe  $X_L$ ; on procède d'une manière similaire pour la rotation de l'axe  $Y_L$ .

Remarque : Plutôt que de transférer les fichiers sur paper tape et d'effectuer le traitement sur l'UNIVAC, on peut utiliser les programmes AUTFFT, AUTMOD et AUTPHA décrits précédemment et travailler ainsi uniquement sur le système PDP-NICOLET. Ceci a cependant le grave inconvénient d'interrompre les expériences pendant de longues périodes et d'exiger la présence d'un opérateur pour le relevé des spectres sur le "Plotter BRUKER H60".

X - 2 - 1 - 2 METHODES D'AJUSTEMENT ET D'ANALYSES

Le principe de base est d'ajuster au mieux les lignes de raies théoriques  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta'$  aux expérimentales. Nous avons procédé de deux manières différentes pour le calcul des lignes de raies théoriques :

- méthode de perturbations dans l'approximation du système à deux niveaux. Programme ZEMRQN
- résolution exacte par diagonalisation de l'hamiltonien. Programme RZDIA

Nous utilisons pour cela le puissant programme MINUIT /3/ mis au point par James et Roos entre 1967 et 1976, au CERN, Genève.

Ce programme permet la recherche du minimum d'une fonction de plusieurs variables (maximum 15) et cela par différentes méthodes applicables séparément ou de manière consécutive.

1) Méthode de MONTE-CARLO /4/

Recherche du minimum par génération de valeurs aléatoires des paramètres.

2) Méthode du SIMPLEX

Minimisation selon la méthode du SIMPLEX de Nelder et Mead /5/.

3) Méthode du GRADIENT

La méthode utilisée est la variante due à Fletcher /6/ de l'algorithme original de Davidon-Fletcher-Powell /7/.

4) Recherche du meilleur minimum

Une caractéristique commune aux trois méthodes données ci-dessus est de ne conduire qu'à des minima relatifs, aucun test ne permettant d'assurer que le minimum absolu est atteint.

Après avoir trouvé un minimum local, cette méthode consiste à sortir de ce minimum, afin d'en trouver d'autres meilleurs.

La méthode est celle de Goldstein et Price /8/. Cependant, seules des considérations physiques peuvent servir de critères à l'acceptation d'un minimum minimorum.

De plus, ce programme offre de nombreuses possibilités, par exemple, fixer temporairement au cours des calculs certains paramètres à ajuster, effectuer une analyse d'erreurs détaillée, etc.

La fonction dont on recherche le minimum est définie de la manière suivante :

$$E = \sum_i \sum_j \{ \omega_c^i(j) - \omega_e^i(j) \}^2 \cdot P^i(j), \quad 1 \leq j \leq N_i \quad (10-5)$$

où  $i = \alpha, \beta, \beta', \alpha'$

$N_i$  = nombre d'orientations considérées pour la ligne de raies  $i$ ,

$j$  est l'indice de la valeur de l'angle  $\alpha_x$  (ou  $\alpha_y$ )

$c$  = calculé

$e$  = expérimental

$\omega$  = fréquence de transition, fonction de  $\theta_x, \phi_x, \alpha_x$  et  $i$ .

$P$  = pondération ( $0 \leq P \leq 1$ ), facteur de qualité

Les programmes ZEMRQN et RZDIA décrits plus loin, qui déterminent le minimum de la fonction  $E$ , ont été conçus de manière à effectuer systématiquement toutes les opérations de préparation et d'analyse des valeurs expérimentales des lignes de raies. Ce choix a l'avantage de réduire à un minimum les opérations de préparation des données. Nous avons choisi de considérer les deux situations suivantes :

1) Un axe de rotation : on a alors deux possibilités :

a) axe de rotation =  $X_L$ , la fonction  $E$  est :

$$E = E_1 (\eta, \theta_x, \phi_x, \alpha_x, H_{\text{zeeman}})$$



b) axe de rotation =  $Y_L$ , la fonction E est :

$$E = E_2 (\eta, \theta_Y, \phi_Y, \alpha_Y, H_{\text{zeeman}})$$

2) Deux axes de rotation :

La fonction E est :

$$E = E_3 (\eta, \theta_X, \theta_Y, \phi_X, \phi_Y, \alpha_X, \alpha_Y, H_{\text{zeeman}})$$

Nos programmes permettent, dans chacune des trois situations, d'ajuster tout ou partie de l'ensemble des paramètres dont dépend la fonction E. Du point de vue expérimental on se contente généralement de mesurer avec précision une seule rotation ( $X_L$  ou  $Y_L$ ), la deuxième servant à choisir les deux octants de sphère convenables parmi les quatre possibles (voir III - 6-2). On sera donc, en général, dans les cas la) ou lb).

Les valeurs  $\omega_e^i(j)$  sont entrées ligne de raies par ligne de raies, dans l'ordre  $\beta, \alpha, \alpha', \beta'$ . A l'intérieur d'une ligne de raies, les orientations  $\alpha_X(j)$ , positions  $\omega_e^i(j)$  et pondérations  $P^i(j)$  correspondantes sont entrées sur la même carte pour un j donné, mais l'ordre des cartes est indifférent; le programme classe ces données par  $\alpha_X$  croissant et ceci pour chaque ligne de raies séparément.

Afin d'accélérer au maximum les calculs, les  $\omega_e^i(j)$  et  $P^i(j)$  sont ensuite classés par angles communs, lorsque ces derniers existent. Après l'ajustement du modèle théorique, les résultats sont présentés de façon détaillée sous forme de listing et de dessins au Plotter.

### X - 2 - 1 - 3 ANALYSE DES LIGNES DE RAIES ET DE LA SPLITTING FUNCTION PAR LA METHODE DES PERTURBATIONS - PROGRAMME ZEMRON

Le programme ZEMRON permet les traitements suivants :

A) Analyse de la ou des "splitting functions" (voir III - 7) par ajustement polynômial et première approximation de tout ou partie des paramètres  $\eta, \theta_X, \theta_Y, \phi_X, \phi_Y, \alpha_X, \alpha_Y$ .



- B) Ajustement de la splitting function théorique calculée par perturbations selon  $X_L$  et/ou  $Y_L$  à la splitting function expérimentale en utilisant MINUIT.
- C) Ajustement des lignes de raies théoriques calculées par perturbations aux expérimentales selon  $X_L$  et/ou  $Y_L$  en utilisant MINUIT.

On effectue au choix les opérations :

I - (A), II - (B), III - (C), IV - (A+B), V - (A+C).

Les méthodes utilisées par MINUIT nécessitent la connaissance préalable de la valeur approximative des paramètres à ajuster. Cette première approche se fait en utilisant la méthode de la splitting function, entièrement programmée dans l'option A. Cette procédure est plus sûre que l'utilisation de la méthode de Monte-Carlo contenue dans MINUIT, car cette dernière ne permet qu'accidentellement de trouver le bon minimum local, lorsque les paramètres à ajuster sont nombreux.

Remarque : Le programme MINUIT est conçu de manière à accepter les données concernant les paramètres à ajuster sous forme de cartes perforées. Il n'est donc pas possible de l'utiliser sous sa forme originale lorsque ces données sont calculées par une partie du programme, ici l'option A. Nous avons donc dû modifier deux sous-routines du programme MINUIT : MINNEW et MIDATA.

#### X - 2 - 1 - 4 ANALYSE DES LIGNES DE RAIES PAR DIAGONALISATION DE L'HAMILTONIEN - PROGRAMME RZDIA

Les lignes de raies théoriques sont calculées à partir des valeurs propres de l'hamiltonien (relations (1)), pour chaque valeur de  $\alpha_x$  et/ou  $\alpha_y$ . Les valeurs propres sont obtenues par diagonalisation de l'hamiltonien en utilisant les routines appropriées du "package EISPACK" /9,10/. Nous avons préféré les méthodes de EISPACK à la méthode de Jacobi

pour des raisons de rapidité.

L'ajustement des lignes de raies calculées par diagonalisation aux lignes de raies expérimentales se fait en utilisant MINUIT, comme dans l'option C du programme ZEMRQN. Les valeurs approchées des paramètres à ajuster, nécessaires pour démarrer RZDIA, sont obtenues par l'option A du programme ZEMRQN.

Remarques: 1) L'avantage de la résolution par diagonalisation par rapport à la méthode de perturbations est de permettre, le calcul étant rigoureux, de résoudre le système quel que soit le rapport :

$$R = \frac{\omega}{A} = \frac{\text{Energie Zeeman}}{\text{Energie quadripolaire}}$$

mais sans tenir compte des effets d'écran.

2) La méthode de diagonalisation a, pour un champ faible, le désavantage (mineur) de ne pas permettre une assignation significative des niveaux d'énergie, comme c'est le cas par les perturbations. Nous adoptons le classement des énergies par valeur croissante. Les minimums locaux successifs rencontrés lors de la minimalisation seront donc différents de ceux rencontrés par perturbations, le minimum minimorum étant le même.

X - 2 - 2    PROGRAMME POUR L'ETUDE DES FORMES ET LARGEURS  
DE RAIES, AINSI QUE DES ENVELOPPES D'ECHOS -  
PROGRAMMES FIDFIT ET RAIFIT

Il arrive souvent que les raies apparentes résultent de la superposition de plusieurs raies. La décomposition manuelle n'est absolument pas adaptée à la résolution d'un tel problème, même si les raies individuelles sont apparentes. C'est la raison pour laquelle nous avons développé une technique de décomposition numérique d'un spectre complexe.

Nous nous proposons ici de déterminer la forme analytique approchée des différents signaux expérimentaux suivants :

- 1) Décroissance libre ou interférogramme, consécutifs à une impulsion à la fréquence de résonance ou voisine de la fréquence de résonance.
- 2) Forme d'un écho de spin consécutif à une séquence d'impulsions  $\pi/2$   $\pi$ .
- 3) Succession d'échos obtenue grâce au programme ECHO.
- 4) Forme de raie dans l'espace de fréquence (FT d'un interférogramme).

Il y a toujours une relation analytique entre l'interférogramme et la raie (Transformation de Fourier), il est donc suffisant d'effectuer l'analyse dans un espace (temporel ou fréquentiel).

La connaissance analytique des signaux permet alors d'avoir de l'information sur :

- a) les temps de relaxation spin-milieu  $T_1$ , spin-spin  $T_2$  et apparent  $T_2^*$ .
- b) les mécanismes de relaxation, ainsi que les effets dynamiques, à partir de la forme des fonctions analytiques.

Les formes de raies les plus courantes sont, sans considérer les parties imaginaires :

- 1) Lorentzienne (connue également sous le nom de forme de Cauchy) /11-16, 29/

$$G_L(\nu) = \frac{\sigma_L}{2\pi} \{ 1 / \{ (\sigma_L/2)^2 + (\nu - \nu_0)^2 \} \} \quad \text{phase non comprise} \quad (10 - 6)$$

$$F_L(t) = \cos(2\pi\nu_0 t + \phi_L) \cdot \exp(-\pi\sigma_L t) \quad (10 - 7)$$

$\sigma_L$  = largeur à mi-hauteur de la raie

$\nu_0$  = fréquence centrale de la raie

$\phi_L$  = phase

2) Gaussienne /11-16, 29/

$$G_g(\nu) = \{2(\ln 2)^{\frac{1}{2}}/\sigma_g \pi^{\frac{1}{2}}\} \cdot \exp \{- (2(\nu-\nu_0)(\ln 2)^{\frac{1}{2}}/\sigma_g)^2\} \quad (10 - 8)$$

phase non comprise.

$$F_g(t) = \cos (2\pi\nu_0 t + \phi_g) \cdot \exp \{- (\pi\sigma_g t/(4 \ln 2)^{\frac{1}{2}})^2\} \quad (10 - 9)$$

3) Voigt /15, 17-29/

Il s'agit de la convolution de  $G_l(\nu)$  par  $G_g(\nu)$  :

$$G_v(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_l(k) G_g(\nu-k) dk \quad (10 - 10)$$

ce qui donne :

$$G_v(\nu) = \{2 r^2 \ln 2 / (\pi^{3/2} \sigma_l)\} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} (\exp(-x^2) / (r^2 \ln 2 + (a-x)^2)) dx \quad (10 - 11)$$

$$\text{où } a = 2 (\nu-\nu_0) (\ln 2)^{\frac{1}{2}}/\sigma_g \quad (10 - 12)$$

$$\text{et } r = \sigma_l/\sigma_g \quad (10 - 13)$$

En utilisant le théorème de Plancherel et en translatant les deux raies à  $\nu_0 = 0$ , on obtient :

$$F'_v(t) = \exp(-\pi\sigma_l t) \exp \{- (\pi\sigma_g t/(4 \ln 2)^{\frac{1}{2}})^2\} \quad (10 - 14)$$

En centrant le signal résultant à  $\nu = \nu_0$ , on obtient :

$$F_v(t) = F'_v(t) \cdot \cos (2\pi\nu_0 t + \phi_{lg}) \quad (10 - 15)$$

Comme nous l'avons déjà vu, il y a plusieurs phénomènes qui contribuent à la forme et à la largeur des raies :

- limitation du temps de vie des niveaux : les effets dynamiques du système ont des composantes de Fourier qui correspondent aux différentes fréquences de résonance, ils induisent donc des transitions; il en résulte un élargissement du type LORENTZIEN.
- les composantes de Fourier basses fréquences des effets dynamiques provoquent des fluctuations des fréquences de transitions : il en résulte un deuxième élargissement lorentzien.
- les anisotropies des gradients de champ électrique, ainsi que les interactions dipôle-dipôle et spin-spin, sont des phénomènes statiques qui provoquent un élargissement de forme assez quelconque, quoique vraisemblablement souvent voisine d'une forme de GAUSS.

Les trois formes de raies décrites ci-dessus (lorentzienne, gaussienne et Voigt) suffisent généralement. Nous avons cependant développé le programme de manière à pouvoir ajuster n'importe quelle forme de raie; il suffit pour cela de modifier quelques instructions FORTRAN.

Nous venons de décrire plus particulièrement les formes de raies dans le domaine fréquentiel; il va de soi qu'on utilisera les fonctions correspondantes pour traiter la forme des échos, les interférogrammes et les enveloppes d'une série d'échos dans le domaine temporel.

L'utilisation de la Transformation de Fourier Rapide permet d'effectuer efficacement les analyses des signaux aussi bien dans le domaine temporel que fréquentiel.

X - 2 - 2 - 1 DOMAINE TEMPOREL ET PROGRAMME FIDFIT

Dans le domaine temporel la fonction est de la forme :

$$F_C(t) = \sum_{i=1}^{N1} F_i(v_{oi}, \sigma_i, A_i, \phi_i, k_i, t) \quad (10 - 16)$$

Il s'agit là d'un cas simple où chaque  $F_i$  est de la forme :

$$F_i = A_i \cos(2\pi v_{oi} t + \phi_i) \exp(-(\pi \sigma_i t)^{k_i}) \quad (10 - 17)$$

où  $v_{oi}$ ,  $\sigma_i$ ,  $A_i$ ,  $\phi_i$  et  $k_i$

sont les paramètres à déterminer et ont la signification :

$v_{oi}$  = position du centre de la raie  $i$  dans le domaine fréquentiel.

$\sigma_i$  = largeur de la raie  $i$ .

$A_i$  = intensité de  $F_i$  à  $t = 0$ , si  $\phi_i = 0$

$\phi_i$  = phase

$k_i$  = caractérise la forme de la raie

si  $k_i = 1 \implies$  raie lorentzienne

si  $k_i = 2 \implies$  raie gaussienne

Dans des cas moins simples, nous choisissons pour  $F_i$  des fonctions elles-mêmes produits ou sommes de  $F_i$  du type (17). Il est par exemple possible d'utiliser les fonctions produits  $F_i$  du type :

$$F_i = A_i \cos(2\pi v_{oi} t + \phi_i) \exp(-(\pi \sigma_{1i} t)^{k_{1i}} - (\pi \sigma_{2i} t)^{k_{2i}} - (\pi \sigma_{3i} t)^{k_{3i}})$$

La fonction à minimaliser est :

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_{j=1}^N (F_c(j) - F_e(j))^2 \cdot P(j) \\
 &= \sum_{j=1}^N (F_d(j))^2 \cdot P(j) \quad (10 - 18)
 \end{aligned}$$

où c = calculé, e = expérimental, d = différence

P = fonction de pondération ou facteur de qualité du signal

N = nombre de points du signal pris en considération

La fonction  $F_c$  que l'on désire ajuster est la somme de plusieurs fonctions de base  $F_i$ , chacune dépendant de plusieurs paramètres à déterminer. Le programme MINUIT que nous utilisons ici pour la minimalisation étant limité à quinze paramètres variables, le nombre N1 de raies est généralement inférieur à cinq.

Après convergence de la minimalisation, les résultats sont présentés sous forme d'impressions et dessins (au plotter) de tout ou partie de :

- a) valeurs ajustées des paramètres
- b) interférogramme expérimental
- c)  $F_c$
- d) chaque  $F_i$
- e)  $F_d$
- f) spectre expérimental
- g) TF de  $F_c = TF(F_c)$
- h) TF de chaque  $F_i$
- i)  $TF(F_c)$  - spectre expérimental
- j) spectre expérimental corrigé en phase
- k)  $TF(F_c)$  corrigé en phase
- l) TF de chaque  $F_i$  corrigé en phase
- m) module expérimental



Remarques : 1) Ce programme utilise de manière intensive des fichiers disque :

- a) l'interférogramme à traiter est stocké dans un fichier disque permanent obtenu dans une étape antérieure par la filière de programmes (PLUFID ou ECHO) - AUTRAT - AUTPAP - DISNOV - CONVER.
  - b) de nombreux fichiers temporaires sont nécessaires pendant les calculs pour ne pas dépasser la capacité mémoire de l'ordinateur.
- 2) On dispose d'une option de contraction de l'interférogramme par augmentation du dwell time; ceci permet d'accélérer notablement le calcul, dans la mesure où l'on respecte les conditions de Nyquist.
- 3) La TFR utilisée dans ce programme, ainsi que dans RAIFIT, est celle proposée par Ahmed et Rao /1/.

## X - 2 - 2 - 2 DOMAINE FREQUENTIEL ET PROGRAMME RAIFIT

Ajuster une fonction au signal expérimental dans le domaine fréquentiel est moins aisé, car la forme analytique n'est pas simple, sauf dans certains cas particuliers. En effet, les parties réelle et imaginaire d'une fonction lorentzienne (TF d'une exponentielle) sont très simples, mais si l'on prend ne serait-ce que la fonction gaussienne, sa partie réelle est simple, mais sa partie imaginaire est compliquée et s'exprime au moyen d'une fonction d'erreur  $\text{Erf}(ix) / 30/$ . Pour cette raison, nous exprimons les fonctions de base  $F_1$  dans le domaine temporel, ce qui est toujours possible et nous obtenons les fonctions de base  $G_1$  correspondantes dans le domaine fréquentiel sous forme tabulée en effectuant les opérations de TFR.

Nous avons alors les parties réelle et imaginaire exactes, ce qui rend possible la correction de phase. MINUIT est alors utilisé pour minimaliser la grandeur :

$$E = \sum_{j=1}^N (G_c(j) - G_e(j))^2 \cdot P(j)$$

$$= \sum_{j=1}^N (G_d(j))^2 \cdot P(j) \quad (10 - 19)$$

$$\text{où } G_c(j) = \sum_{i=1}^{N1} G_i(v_{oi}, \sigma_i, A_i, \phi_i, k_i, j)$$

et  $G_i = \text{TF} \{F_i(v_{oi}, \sigma_i, A_i, \phi_i, k_i, t)\}$  est une fonction complexe

Les  $F_i$  sont données de la même manière que dans FIDFIT et ont la même signification. Lors de la minimalisation, la fonction  $G_c(j)$  à ajuster au spectre expérimental est calculée à chaque étape par interpolation des fonctions de bases  $G_i$  tabulées, en utilisant la routine DIVDIF /31/.

Cette méthode a comme inconvénient de ne pas pouvoir ajuster le rapport  $r = \sigma_l / \sigma_g$  des profils de Voigt. Cette difficulté pourrait être éliminée en effectuant à chaque étape de la minimalisation une TFR directe et inverse; ceci serait prohibitif du point de vue temps de calcul et, dans de tels cas, on utilise avantageusement le programme FIDFIT. On a également la possibilité d'ajuster une fonction au module expérimental, ce qui élimine le problème de la phase.

Après convergence de la minimalisation, les résultats sont présentés sous forme d'impression et de dessin (au plotter) de tout ou partie de (avec ou sans correction de phase) :

- a) valeurs ajustées des paramètres
- b) spectre expérimental
- c)  $G_c$

d) chaque  $G_i$

e)  $G_d$

Les remarques 1a), 2) et 3) concernant le programme FIDFIT restent valables ici.

X - 3 CALCULS DE SPECTRES THEORIQUES, DE MONOCRISTAUX  
EN PRESENCE D'INTERACTIONS MAGNETIQUES -  
PROGRAMME HAMIL

X - 3 - 1 INTRODUCTION

Une analyse détaillée de la structure fine des raies RQN met en jeu des calculs importants basés sur un modèle théorique précis. Les différents modèles envisageables peuvent fournir de l'information sur la forme des raies individuelles et/ou leur nombre et leurs positions. C'est dans le but d'avoir cette deuxième catégorie de renseignements que le modèle a été développé. Nous écartons donc a priori les phénomènes de relaxation, qui nécessitent un traitement par la matrice densité.

Les quatre phénomènes principaux pouvant être à l'origine de structures fines sont :

- constantes quadripolaires accidentellement proches, l'ambiguïté est levée par une étude de température
- les effets isotopiques, qui peuvent être résolus chimiquement par enrichissement isotopiques ou substitutions
- les interactions magnétiques directes (dipôle-dipôle) et indirectes (spin-spin)
- effet Zeeman

C'est dans le but de calculer les deux dernières interactions que nous avons écrit le programme HAMIL, la théorie étant exposée au chapitre VI. Ce programme calcule donc rigoureusement les positions et intensités de toutes

les transitions possibles d'un système de noyaux de spin quelconque, avec interactions magnétiques mutuelles, et plongé dans un champ magnétique. Il résout donc l'hamiltonien suivant :

$$\underline{H}_{GK} = \underline{H}_{QK} + \underline{H}_{ZK} + \underline{H}_{DK} + \underline{H}_{D_{JK}} + \underline{H}_{JK} \quad (10 - 20)$$

somme des interactions quadripolaires, Zeeman, dipolaires, spin-spin anisotropes et spin-spin isotropes de tout le système. Cet hamiltonien  $\underline{H}_{GK}$  est exprimé dans l'espace de Kroneker  $\epsilon_K$

commun à tous les noyaux et de dimensions :

$$NB = \prod_{i=1}^N (2S_i + 1) \quad (10 - 21)$$

où  $S_i$  = spin du noyau i

N = nombre de noyaux considérés.

Chacun des cinq termes de la relation (20) est la somme des contributions individuelles, chacune exprimée dans  $\epsilon_K$  :

$$\underline{H}_{GK} = \sum_{i=1}^N (\underline{H}_{QK_i} + \underline{H}_{ZK_i}) + \quad (10 - 22)$$

$$+ \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=2}^N (\underline{H}_{DK_{ij}} + \underline{H}_{D_{JK_{ij}}} + \underline{H}_{JK_{ij}})$$

ces contributions individuelles sont initialement exprimées dans l'espace cartésien.

## X - 3 - 2 DESCRIPTION DU PROGRAMME

Ce programme est conçu de manière à résoudre automatiquement l'hamiltonien (20), pour différentes orientations du champ magnétique, sur la base des données suivantes :

- N : nombre de noyaux considérés
- $S_i$  : spin de chaque noyau i

- $x_i, y_i, z_i$  : coordonnées de chaque noyau  $i$  dans un système cartésien arbitraire  $\Sigma_L$
- $\gamma_i$  : rapport gyromagnétique de chaque noyau  $i$
- $A_i$  : constante quadripolaire de chaque noyau  $i$   
(= 0, si  $S_i < 1$ )
- $\eta_i$  : paramètre d'asymétrie du gradient de champ électrique à l'endroit du noyau  $i$
- $\theta_i, \phi_i, \psi_i$  : angles d'Euler exprimant l'orientation des composantes principales du tenseur de gradient de champ électrique à l'endroit du noyau  $i$ , dans le système  $\Sigma_L$
- $C_{ij}(m,n)$  : les neuf composantes du tenseur d'interactions magnétiques spin-spin isotropes et anisotropes entre les noyaux  $i$  et  $j$  ( $m,n = x,y,z$ ), ceci pour chaque couple  $(i,j)$
- $H_O$  : intensité du champ Zeeman
- $\alpha_H, \beta_H$  : coordonnées polaires de la position initiale de  $\vec{H}_O$  dans  $\Sigma_L$
- $\alpha_r, \beta_r$  : coordonnées polaires dans  $\Sigma_L$  de l'axe de rotation de  $\vec{H}_O$  et de l'axe de la bobine radio-fréquence
- $\delta$  : angle de rotation du champ  $\vec{H}_O$  à chaque étape autour de l'axe défini par  $\alpha_r$  et  $\beta_r$
- NBROT : nombre de positions différentes de  $\vec{H}_O$
- INTMIN : intensité minimum des transitions à dessiner

Sur la base de ces données, le programme effectue les opérations suivantes :

- 1) calcul des matrices de rotation  $R_i(\theta_i, \phi_i, \psi_i)$  des tenseurs de gradient de champ électrique
- 2) calcul des tenseurs cartésiens d'interactions quadripolaires  $Q_i$  dans  $\Sigma_L$  en utilisant les matrices de rotation  $R_i$
- 3) calcul des tenseurs cartésiens d'interactions dipolaires  $D_{ij}$ , spin-spin anisotropes  $D_{Jij}$  et isotropes  $J_{ij}$ , ces deux derniers étant représentés par un seul tenseur :  
$$\underline{SS}_{ij} = \underline{D}_{Jij} + \underline{J}_{ij}$$

4) Calcul des opérateurs de spin  $\underline{I}_i, \underline{I}_i^2, \underline{I}_{ix}, \underline{I}_{iy}, \underline{I}_{iz}, \underline{I}_{i+}, \underline{I}_{i-}$  dans l'espace de spin à  $(2S_i + 1)$  dimensions, pour chaque noyau  $i$

5) Calcul de l'interaction quadripolaire de chaque noyau dans son propre espace de spin :

$$\underline{H}_{Q_i} = \sum_{m=1}^3 \sum_{n=1}^3 Q_i(m,n) \underline{I}_{im} \underline{I}_{in}$$

$m, n = x, y, z$  et  $\underline{I}_{im}, \underline{I}_{in}$  sont les matrices calculées sous 4)

6) Extension des  $\underline{H}_{Q_i}$  à l'espace  $\epsilon_K$

$$\underline{H}_{Q_i} \longrightarrow \underline{H}_{QK_i}$$

et somme dans l'hamiltonien total

$$\underline{H}_T = \sum_{i=1}^N \underline{H}_{QK_i}$$

7) Adjonction à  $\underline{H}_T$  des contributions dipolaires et spin-spin, lesquelles sont calculées directement dans  $\epsilon_K$ .

$$\underline{H}_T = \underline{H}_T + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=2}^N \left\{ \sum_{m=1}^3 \sum_{n=1}^3 D_{ij}(m,n) + \right. \\ \left. SS_{ij}(m,n) \cdot \underline{I}_{iKm} \cdot \underline{I}_{jKn} \right\}$$

où  $\underline{I}_{iKm}$  et  $\underline{I}_{jKn}$  sont les extensions dans  $\epsilon_K$  des opérateurs  $\underline{I}_{im}$  et  $\underline{I}_{jn}$  respectivement.

8) Calcul de la matrice de rotation  $\underline{R}_H(\alpha_r, \beta_r, \delta)$  du champ Zeeman.

9) Pour chaque noyau  $i$  calcul de la matrice  $\underline{H}_{ZK_i}$  représentant l'interaction Zeeman avec le champ  $\vec{H}_O^>$  dans  $\epsilon_K$  et adjonction à  $\underline{H}_T$  On a ainsi :

$$\underline{H}_{GK} = \underline{H}_T + \sum_{i=1}^N \underline{H}_{ZK_i}$$



- 10) Calcul des valeurs propres et vecteurs propres par diagonalisation de la matrice complexe  $\underline{H}_{GK}$  en utilisant les routines appropriées du "package" FISPAC /10/.
- 11) Calcul des fréquences et probabilités de transition à partir des valeurs et vecteurs propres respectivement.
- 12) Rotation du champ  $\vec{H}_O^> = R_H \vec{H}_O^>$   
et retour au point 9) jusqu'à ce que NBROT soit atteint.
- 13) Différentes options d'impression des résultats.
- 14) Pour la présentation des résultats au "plotter", il y a essentiellement deux possibilités :
  - a) chaque orientation est représentée par un spectre de Dirac,
  - b) représentation des "lignes de raies" ( évolution des fréquences de transition en fonction de l'orientation de  $\vec{H}_O^>$ ); chaque transition est représentée par un symbole dépendant de son intensité.

Le nombre NBF de transitions possibles étant très élevé :  $NBF = NB \cdot (NB - 1)/2$ ,  
une option permet d'omettre du dessin les transitions dont l'intensité est inférieure à INTMIN, ce qui clarifie considérablement le dessin.

### X - 3 - 3 REMARQUES

1) Ce programme peut donc en principe calculer automatiquement le spectre de n'importe quel système de noyaux en générant et en résolvant l'hamiltonien (20) sans aucune approximation (effet d'écran mis à part, ce qui est tout à fait justifié dans notre cas). L'algorithme est général, mais a l'inconvénient d'utiliser une mémoire d'ordinateur augmentant avec le nombre de noyaux considérés et le spin de ces noyaux. En première approximation, la mémoire utilisée augmente avec

$$(NB)^2 = \left\{ \sum_{i=1}^N \pi (2S_i + 1) \right\}^2$$



Le programme peut, par exemple, en utilisant 133K de l'UNIVAC 1108, calculer un hamiltonien  $H_{GK}$  de dimension  $64 \times 64$ ; 133K d'occupation mémoire pour un hamiltonien de dimension  $64 \times 64$  sont a priori surprenants, mais en fait, les calculs nécessitent la présence simultanée de plusieurs matrices  $64 \times 64$  et ceci en double précision. Une matrice  $64 \times 64$  correspond, par exemple, à :

- 3 spins  $3/2$
- 2 spins  $3/2$ , 2 spins  $1/2$
- 1 spin  $3/2$ , 4 spins  $1/2$
- 2 spins  $7/2$
- etc.

Du point de vue de la RQN Zeeman, cette capacité est généralement suffisante, car elle permet de simuler la majorité des situations expérimentales, en ne tenant compte dans  $H_{GK}$  que des interactions significatives.

2) Il existe trois possibilités de calculer des situations pour lesquelles NB est supérieur à 64 :

- a) travailler en simple précision, mais ceci peut être préjudiciable à la précision des calculs,
- b) conserver moins de matrices en mémoire en utilisant des fichiers disque temporaires, mais avec l'inconvénient d'augmenter le temps d'utilisation de l'ordinateur,
- c) utiliser la théorie des groupes pour factoriser les matrices. Ceci aurait l'inconvénient de diminuer la souplesse du programme.

3) La comparaison des spectres  $G_e$  expérimentaux et théoriques  $G_{cl}$  peut se faire de la manière suivante : sur la base de  $G_e$  et de la molécule considérée, on construit le modèle le plus probable afin de calculer  $H_{GK}$  et on effectue différents essais avec HAMIL. On connaît ainsi le nombre et l'intensité des composantes des raies apparentes de  $G_e$ .

A partir de là, on a deux possibilités :

- a) ajuster une fonction théorique  $G_{c2}$  à  $G_e$  en utilisant FIDFIT ou RAIFIT et la comparer à  $G_{c1}$ ;
- b) convoluer  $G_{c1}$  en supposant les formes des raies et comparer le spectre  $G_{c3}$  obtenu à  $G_e$ .

On pourrait envisager d'associer MINUIT à HAMIL pour effectuer cette analyse, ce qui permettrait une meilleure détermination des paramètres moléculaires.

#### X - 4 CALCULS DE SPECTRES THEORIQUES DE POUDRES

Pour les raisons invoquées au chapitre IV, nous avons écrit deux programmes : POUDRE et HAMPOU.

##### X - 4 - 1 SPECTRE RQNZ D'UNE POUDRE POUR UN SPIN 3/2 - PROGRAMME POUDRE

Ce programme calcule, sans aucune approximation, le spectre de poudre d'un spin 3/2. Les principales données sont :

- $\gamma$  : rapport gyromagnétique
- $\nu_Q$  : fréquence quadripolaire pure
- $\eta$  : paramètre d'asymétrie
- $H_z$  : champ magnétique
- SPHERE : (1, 1/8) portion de sphère investiguée; ce choix est utile suivant l'importance relative que l'on décide d'accorder aux différents plans et/ou axes de  $\Sigma_p$ .
- NBPHI, NBCOS : définition du balayage selon  $\varnothing$  et  $\cos\theta$  de la "grille des orientations" de  $H_z$  par rapport à  $\Sigma_p$ .
- NB1, NB2 : définition de la "grille de fréquence"; le spectre final est représenté sur NB1 canaux distribués sur un domaine de fréquences  $\nu$  tel que :

$$\nu_Q - \gamma H_z \cdot \frac{NB2}{2} \leq \nu \leq \nu_Q + \gamma H_z \cdot \frac{NB2}{2}$$

Sur la base de ces données, le programme calcule l'hamiltonien (1). Lors de l'investigation de la grille des orientations, seule la composante Zeeman de l'hamiltonien est calculée à chaque étape, la composante quadripolaire pure étant invariante. Pour chaque orientation, l'hamiltonien total est diagonalisé en utilisant les routines appropriées du package EISPACK /9, 10/. A partir des valeurs et vecteurs propres ainsi obtenus, le programme calcule les fréquences et probabilités de transition et les distribue dans les NBI canaux de la "grille de fréquence". A la fin de l'investigation spatiale, le spectre de poudre de Dirac est restitué au choix sous forme de :

- cartes perforées, dont le format est compatible avec le programme de convolution CONVOL décrit plus loin
- listing des fréquences et intensités
- dessin à l'imprimante en utilisant la routine JOLO /32/
- dessin au "plotter" en utilisant la routine DIAG /2/

Du point de vue de l'exécution, ce programme, occupant 38K de l'UNIVAC 1108, calcule le spectre correspondant à 48181 orientations en 21 min. 30 sec.

Ce programme a été conçu uniquement pour le cas d'un spin  $3/2$ , ce qui permet de spécialiser les calculs sur ce cas particulier et ainsi, de les accélérer considérablement. Cette restriction est tout à fait justifiée car, pour les spins différents de  $3/2$  (sauf 0 et  $1/2$ ), le paramètre d'asymétrie se détermine par RQN pure. Il peut cependant rester un doute dans ces cas, lorsque l'on est en présence de plusieurs sites cristallins. Dans de tels cas, l'étude RQN Zeeman d'une poudre peut se révéler utile; de telles simulations peuvent être effectuées par le programme HAMPOU.

Remarque : Lorsque la variable SPHERE = 1, NBPHI et NBCOS sont choisis de manière à ce que les orientations équivalentes entre les différents octants ne soient investiguées qu'une fois.

X - 4 - 2 SPECTRE RQNZ D'UNE POUDRE POUR PLUSIEURS SPINS  
QUELCONQUES AVEC INTERACTIONS MAGNETIQUES  
MUTUELLES - PROGRAMME HAMPOU

Pour simplifier, on peut dire que le programme HAMPOU est l'association des programmes POUDRE et HAMIL, le premier utilisant le deuxième pour calculer l'hamiltonien. Les avantages de la généralité de ce programme (plusieurs noyaux de spin quelconque) ont, pour contrepartie, un temps de calcul plus long que s'il avait été développé pour un cas particulier. Par exemple, pour deux spins  $3/2$  en interaction magnétique, ce programme occupe, en double précision, 60K de l'UNIVAC et calcule le spectre correspondant à 2100 orientations en 52 min. 20 sec. Il faut noter, à titre de comparaison, que les matrices diagonalisées ici sont de dimension  $16 \times 16$ , alors que pour POUDRE, elles sont de  $4 \times 4$ .

Remarque : les orientations investiguées couvrent ici toute la sphère, car l'interaction magnétique entre les spins nucléaires change d'un octant à l'autre.

X - 5 CONVOLUTION DES SPECTRES - PROGRAMME CONVOL

Il est très souvent utile et parfois nécessaire de convoluer les spectres de DIRAC calculés par les programmes HAMIL, POUDRE et HAMPOU. Nous avons donc développé un programme général pouvant convoluer n'importe quel spectre, en particulier ceux obtenus par ces trois programmes. La fonction de convolution utilisée peut être, soit expérimentale (donnée sous forme de cartes perforées), soit n'importe quelle fonction analytique.

LISTE DES PROGRAMMES FORTRAN ECRITS POUR L'UNIVAC 1108

|        |                                                                                                                                 |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CONVER | conversion des données en provenance du PDP<br>via paper tape.                                                                  |
| CONVOL | convolution de spectres.                                                                                                        |
| FFTAUT | TFR automatique de plusieurs signaux.                                                                                           |
| FIDFIT | analyse des interférogrammes par ajustement<br>de modèles théoriques.                                                           |
| HAMIL  | calcul de spectres RQN Zeeman théoriques<br>d'un monocristal.                                                                   |
| HAMPOU | calcul de spectres de poudre RQN Zeeman<br>théoriques.                                                                          |
| POUDRE | idem à HAMPOU, mais pour un spin 3/2.                                                                                           |
| RAIFIT | analyse des spectres par ajustement de<br>modèles théoriques.                                                                   |
| RZDIA  | analyse des lignes de raies RQNZ par ajuste-<br>ment de modèles théoriques (obtenus par dia-<br>gonalisation de l'hamiltonien). |
| ZEMRQN | idem à RZDIA, mais les lignes de raies théo-<br>riques sont obtenues par perturbations.                                         |

REFERENCES CHAPITRE X

- /1/ AHMED N., RAO K.R., Orthogonal Transforms for Digital Signal Processing, Springer Verlag, Berlin (1975).
- /2/ PIGUET R., SCHWAB J.-J., DIAG : Dessins de Fonctions Définies sous Formes de Tables, Bibliothèque de programmes UNIVAC 1108, No J 595, Université de Genève (1977).
- /3/ JAMES F., ROOS M., MINUIT: A System for Function Minimization and Analysis of the Parameter Errors and Correlations, CERN Computer Centre, Program Library, D506, D516, CERN, Genève (1976).
- /4/ JAMES F., Monte-Carlo for Particle Physicists (Section 6.1.) in Methods in Subnuclear Physics, Vol. IV, Part. 3, Ed. M. Nikolic (Gordon Breach Publishers).
- /5/ NELDER J.A., MEAD R., Comput. J., 7, 308 (1965).
- /6/ FLETCHER R., Comput. J., 13, 317 (1970).
- /7/ FLETCHER R., POWELL M.J.D., Comput. J., 6, 163 (1963).
- /8/ GOLDSTEIN A.A., PRICE J.F., Math. Comp., 25, 569 (1971).
- /9/ SMITH B.T., BOYLE J.M., GARBOW B.S. et al., Matrix Eigensystem Routines. Eispack Guide, Springer Verlag, Berlin (1974).
- /10/ Package EISPACK, Bibliothèque de Programmes UNIVAC 1108, No F 220, Université de Genève (1976).
- /11/ PAKE G.E., PURCELL E.M., Phys. Rev., 74(9), 1184-8, (1948).
- /12/ PETRAKIS L., J. Chem. Educ., 44(8), 432-6 (1967).
- /13/ SUHARA M., SHIMIZU K., Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1056-60 (1973).
- /14/ WERTHEIM G.K., BUTLER M.A., WEST K.W., BUCHANAN D.N.E., Rev. Sci. Instrum., 45(11), 1369-71 (1974).



- /15/ FRASER R.D.B., SUZUKI E., dans BLACKBURN J.A.,  
Spectral Analysis : Methods and Techniques, chap.5,  
171-211, Dekker, New York (1970).
- /16/ SARDELLA D.J., J. Magn. Res., 10, 188-94 (1973).
- /17/ VAN DE HULST H.C., REESINCK J.J.M., Astrophys. J.,  
106, 121-7 (1947).
- /18/ ELSTE G., Z. Astrophys., 33, 39-73 (1953).
- /19/ POSENER D.W., Austr. J. Phys., 12, 184-196 (1959).
- /20/ DAVIES J.T., VAUGHAN J.M., Astrophys. J., 137,  
1302-5 (1963).
- /21/ FARACH H.A., TEITELBAUM H., Can. J. Phys., 45,  
2913-21 (1967).
- /22/ PITHA J., JONES R.N., Can. J. Chem., 44, 3031-50 (1966).
- /23/ PITHA J., JONES R.N., Can. J. Chem., 45, 2347-52 (1968).
- /24/ WHITING E.E., J. Quant.Spectrosc. Radiat. Transfer.,  
8, 1379-84 (1968).
- /25/ CHMIELEWSKI Y., Rapport Interne, Observ. Genève (1970).
- /26/ IVANOV V.N., FISHMAN I.S., Opt. Spectrosc., 35(6),  
679-81 (1973).
- /27/ VELICHKO A.G., KATS M.L., TSOI V.I., Opt. Spectrosc.,  
35(4), 440-2 (1973).
- /28/ KIELKOPF J.F., J. Opt. Soc. Am., 63(8), 987-95 (1973).
- /29/ RAMANI K., GANAPATHY S., SRINIVASAN R., J. Magn. Res.,  
24, 231-7 (1976).
- /30/ OBERHETTINGER F., Tabellen zur Fourier Transformation,  
Springer-Verlag, Berlin (1957).
- /31/ JAMES F., Interpolation using divided differences  
(DIVDIF), CERN Computer Center Program Library No E-105,  
CERN, Genève (1977).
- /32/ DELLNER L., MOORE B., JOLO : Un Système pour tracer  
des courbes, Bibliothèque de Programmes UNIVAC 1108,  
No J501, Université de Genève (1976).





TROISIEME PARTIE

APPLICATION A L'ETUDE DE PRODUITS

ET RECHERCHE DE STRUCTURES FINES

## C H A P I T R E    X I

### ETUDE RQN ZEEMAN D'UN MONOCRISTAL DE TRICHLORURE D'ANTIMOINE ET STRUCTURES FINES

#### XI - 1. INTRODUCTION

L'étude RQN pure du  $\text{SbCl}_3$  a été reportée à plusieurs reprises dans la littérature /1-10/, les signaux de  $^{35}\text{Cl}$  montrent clairement que les atomes de chlore occupent deux sites chimiquement différents, alors que les spectres de l'antimoine exhibent cinq fréquences, soit deux pour l'isotope  $^{121}\text{Sb}$  et trois pour l'isotope  $^{123}\text{Sb}$ , ce qui est en accord avec les spins de  $5/2$  et  $7/2$  correspondant à ces deux isotopes. Le paramètre d'asymétrie s'obtient donc facilement pour l'antimoine, alors que pour le chlore une étude ZEEMAN est nécessaire, puisque le spin est de  $3/2$ .

Une étude RQN ZEEMAN a été effectuée par PETERSON /5/ sur un échantillon monocristallin et a ainsi permis de déterminer les paramètres d'asymétries des  $^{35}\text{Cl}$  et les orientations relatives des gradients de champ électrique. En 1972, RAMAN /11/ détermina les paramètres d'asymétrie des  $^{35}\text{Cl}$  par RQN ZEEMAN sur un échantillon polycristallin. Ses résultats sont en accord avec ceux de PETERSON.

La détermination de la structure cristalline du  $\text{SbCl}_3$ , par investigations aux rayons X, a fait l'objet de trois travaux successifs /5, 13, 14/. Nous utilisons ici les résultats de MOOTZ /14/ pour corrélérer les résultats RQN ZEEMAN avec la structure cristalline.

La présence des quatre isotopes  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  et  $^{123}\text{Sb}$ , dont les abondances isotopiques valent respectivement 75.53, 24.47, 57.25 et 42.75 %, permet de supposer que les raies RQN ZEEMAN de chacun de ces noyaux doivent exhiber une structure fine. Un tel effet n'avait pas

jusqu'aujourd'hui été observé, car les spectromètres à régime C.W. n'ont pas une résolution suffisante. L'utilisation combinée du spectromètre à impulsions et du miniordinateur qui lui est "couplé", nous a permis de révéler ces structures fines. L'étude RQN ZEEMAN des  $^{35}\text{Cl}$  d'un monocristal de  $\text{SbCl}_3$  montre que chaque raie  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta'$  est en fait un doublet et qu'ainsi chaque gradient de champ électrique observé jusqu'à ce jour est en réalité la moyenne de deux autres très rapprochés. La forme des raies RQN ZEEMAN des noyaux d'antimoine laisse bien deviner une structure fine (doublet), mais celle-ci ne peut être révélée que par traitement mathématique, alors que la structure fine des raies de  $^{35}\text{Cl}$  est immédiatement explicite. Dans un premier temps, nous avons donc limité nos investigations ZEEMAN aux fréquences des chlores, en nous proposant de revenir plus tard à celles de l'antimoine.

## XI - 2. PURIFICATION DU PRODUIT ET PREPARATION DU MONOCRISTAL

Le  $\text{SbCl}_3$  est une poudre blanche dont le point de fusion est de  $73.4^\circ\text{C}$  et le point d'ébullition de  $223^\circ\text{C}$ . Le produit commercial utilisé (Merck No 7838) est purifié par distillation sous une pression de  $10^{-1}$  mm Hg, puis par sublimation (deux fois successivement) sous  $10^{-2}$  mm Hg, cette deuxième méthode de purification étant sans le moindre doute plus efficace que la première. Le produit étant très hygroscopique, son transfert dans une ampoule à fusion est effectué en travaillant sous atmosphère d'azote. L'ampoule est ensuite scellée sous une pression d'azote de  $10^{-2}$  mm Hg. L'ampoule à fusion se présente sous la forme d'un tube de 10 mm de diamètre et de 13 cm de long, le tiers inférieur se terminant en cône puis en capillaire fermé. Le cristal est formé par la méthode dite de la fusion de zone due à Bridgman et Stockbarger.

Plusieurs essais ont été nécessaires pour déterminer les températures des zones de chauffage et de refroidissement du four, ainsi que la vitesse de descente de l'échantillon. La position initiale de l'ampoule et les températures sont choisies de telle manière qu'au départ le produit est à

l'état fondu, à l'exception de la portion se trouvant dans la zone capillaire de l'ampoule. Cette procédure pour amorcer la cristallisation évite les ennuis consécutifs à une surfusion et permet ainsi une formation continue et régulière du monocristal. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant les conditions suivantes :

- vitesse de descente de l'ampoule : 0.1 mm/heure
- température maximum de la zone de chauffage : 87 °C
- température de la zone de refroidissement : 45 °C

Une fois la descente de l'ampoule terminée (le monocristal étant formé), les températures des zones de fusion et de refroidissement du four sont diminuées de manière lente et progressive, afin d'amener le cristal à la température ambiante sans risques de cassures.

Les monocristaux ainsi obtenus sont transparents et incolores, les impuretés résiduelles ont été éliminées lors de la formation du cristal et se sont déposées sur la paroi interne de l'ampoule de verre et à la surface du monocristal.

### XI - 3 STRUCTURE CRISTALLINE

La structure cristalline de  $\text{SbCl}_3$  a été déterminée en 1956 par Lindqvist et Niggli /13/, en 1962 par Peterson /5/ et en 1978 par Mootz /14/. Le trichlorure d'antimoine cristallise dans le système orthorhombique, le groupe d'espace est  $\text{Pnma}$ . La dimension des trois axes  $a$ ,  $b$  et  $c$ , ainsi que les paramètres résultant de l'affinement anisotropique par moindre carré sont, pour les trois études (en Å) :

|            | LINDQVIST | PETERSON | MOOTZ        |
|------------|-----------|----------|--------------|
| a          | 8.12      | 8.02     | 8.111 (2)    |
| b          | 9.47      | 9.63     | 9.419 (1)    |
| c          | 6.37      | 6.29     | 6.313 (1)    |
| X - Sb     | -0.008    | -0.012   | -0.01003 (5) |
| Y - Sb     | 0.25      | 0.25     | 0.25         |
| Z - Sb     | 0.025     | 0.024    | 0.02497 (7)  |
| X - Cl (1) | 0.183     | 0.176    | 0.1761 (2)   |
| Y - Cl (1) | 0.067     | 0.069    | 0.0707 (1)   |
| Z - Cl (1) | 0.133     | 0.133    | 0.1342 (2)   |
| X - Cl (2) | 0.075     | 0.071    | 0.0715 (2)   |
| Y - Cl (2) | 0.25      | 0.25     | 0.25         |
| Z - Cl (2) | -0.333    | -0.326   | -0.3306 (3)  |

La maille cristalline contient quatre ( $Z=4$ ) molécules  $SbCl_3$  isolées. Pour chaque molécule de  $SbCl_3$ , l'atome d'antimoine et l'atome de chlore Cl (2) sont situés dans un plan miroir par rapport auquel les deux atomes de chlore Cl (1) et Cl (1') s'échangent par une opération de réflexion. En utilisant les résultats de Mootz, on a pour les angles et les longueurs des liaisons :

|           |   |             |                   |   |             |
|-----------|---|-------------|-------------------|---|-------------|
| Sb-Cl (1) | = | 2.368 (1) Å | Cl (1)-Sb-Cl (2)  | = | 95.70 (5) Å |
| Sb-Cl (2) | = | 2.340 (2) Å | Cl (1')-Sb-Cl (2) | = | 95.70 (5) Å |
|           |   |             | Cl (1)-Sb-Cl (1') | = | 90.99 (5) Å |

c'est-à-dire que la molécule de  $SbCl_3$  a la forme d'une pyramide trigonale déformée. La connaissance détaillée de la structure cristalline du  $SbCl_3$  étant indispensable pour la compréhension des résultats RQN ZEEMAN, nous donnons dans le tableau 1 les coordonnées de six molécules par rapport à un système cartésien ( $X_c, Y_c, Z_c$ ). Ces axes sont choisis de manière à ce que :

$X_c // a$                        $Y_c // b$                        $Z_c // c$

Les quatre molécules de la cellule unité sont par exemple :

i, ii, iii et iv

|             | Xc      | Yc     | Zc      |
|-------------|---------|--------|---------|
| 5ii-Cl (1)  | -1.4285 | 5.3755 | 0.8473  |
| 6ii-Cl (1') | -1.4285 | 8.7530 | 0.8473  |
| 7ii-Cl (2)  | -0.5801 | 7.0643 | -2.0873 |
| 8ii-Sb      | 0.0814  | 7.0643 | 0.1568  |

|              |        |        |         |
|--------------|--------|--------|---------|
| 13iv-Cl (1)  | 5.4840 | 4.0435 | 4.00383 |
| 14iv-Cl (1') | 5.4840 | 0.666  | 4.00383 |
| 15iv-Cl (2)  | 4.6356 | 2.3548 | 1.06923 |
| 16iv-Sb      | 3.9741 | 2.3548 | 3.3142  |

|              |        |        |        |
|--------------|--------|--------|--------|
| 21vi-Cl (1)  | 6.6825 | 5.3755 | 7.1603 |
| 22vi-Cl (1') | 6.6825 | 8.7530 | 7.1603 |
| 23vi-Cl (2)  | 7.5309 | 7.0643 | 4.2257 |
| 24vi-Sb      | 8.1924 | 7.0643 | 6.4707 |

|            | Xc      | Yc     | Zc      |
|------------|---------|--------|---------|
| 1i-Cl (1)  | 1.4285  | 0.666  | -0.8473 |
| 2i-Cl (1') | 1.4285  | 4.0435 | -0.8473 |
| 3i-Cl (2)  | 0.5801  | 2.3548 | 2.0873  |
| 4i-Sb      | -0.0814 | 2.3548 | -0.1577 |

|              |        |        |        |
|--------------|--------|--------|--------|
| 9iii-Cl(1)   | 2.6270 | 8.7530 | 2.3092 |
| 10iii-Cl(1') | 2.6270 | 5.3755 | 2.3092 |
| 11iii-Cl(2)  | 3.4754 | 7.0643 | 5.2438 |
| 12iii-Sb     | 4.1369 | 7.0643 | 2.9988 |

|             |        |        |        |
|-------------|--------|--------|--------|
| 17v-Cl (1)  | 9.5386 | 0.6660 | 5.4657 |
| 18v-Cl (1') | 9.5386 | 4.0435 | 5.4657 |
| 19v-Cl (2)  | 8.6911 | 2.3548 | 8.4003 |
| 20v-Sb      | 8.0296 | 2.3548 | 6.1553 |



Sur la base de ces coordonnées cartésiennes, les distances interatomiques et les angles de liaison se déduisent très facilement. Le triangle supérieur du tableau 2 donne les angles entre les 12 chlores des quatre molécules i-iv de la maille unité. Les figures 1 à 3 représentent les 6 molécules i à iv sous différents angles. Le calcul montre que certaines distances intermoléculaires Sb ... Cl sont inférieures à la somme des rayons de Van der Waals qui est de  $4 \text{ \AA}$  :

A)  $2i - 8ii$ ,  $4i - 5ii$ ,  $10iii - 16iv$ ,  $12iii - 13iv = 3.46 \text{ \AA}$ ,  $\Delta = 0.5$

B)  $3i - 16iv = 3.61 \text{ \AA}$ ,  $\Delta = 0.39$

C)  $8ii - 9iii$ ,  $8ii - 10iii = 3.74 \text{ \AA}$ ,  $\Delta = 0.26$ .

Il en résulte cinq contacts intermoléculaires Sb ... Cl, deux du type A (deux à deux équivalents), un du type B et deux du type C. Les différences  $\Delta$  par rapport aux distances de Van der Waals montrent que les contacts du type A participent plus fortement à la formation de liaisons intermoléculaires, que ceux des types B et C. L'atome d'antimoine a ainsi un nombre de coordination de huit, trois liaisons du type "covalent" et cinq de contact intermoléculaire, les huit chlores étant disposés autour de l'antimoine sous la forme d'un antiprisme tétragonal déformé. Peterson montre /5/, en utilisant la théorie des groupes, que les orbitales s, p et d de l'antimoine peuvent être combinées (hybridation) pour former les huit "liaisons" de l'antiprisme tétragonal.

Il est à remarquer que ces études par rayons X montrent que les facteurs de températures observés sont supérieurs à ce que l'on est en droit d'attendre pour des structures inorganiques. D'une manière générale, le facteur de température est inversement proportionnel à la masse; il devrait donc être faible pour  $\text{SbCl}_3$ . Cependant, les mesures "XRay" étant effectuées à la température de  $20^\circ\text{C}$ , soit à  $53.4^\circ\text{C}$  du point de fusion, les amplitudes des vibrations thermiques peuvent être importantes et être ainsi responsables des valeurs élevées des facteurs de températures. On peut compléter cette explication en disant que le cristal de  $\text{SbCl}_3$  est un mélange statistique extrêmement complexe des quatre isotopes stables  $^{35}\text{Cl}$ ,

VALEURS MOYENNES DES RESULTATS RÖN ZEFEMAN

|       | 1i     | 2i    | 3i     | 5ii   | 6ii    | 7ii    | 9iii   | 10iii  | 11iii  | 13iv   | 14iv   | 15iv   |
|-------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1i    | 0      | 90.98 | 95.69  | 89.01 | 180    | 84.31  | 146.14 | 79.23  | 117.36 | 100.77 | 33.86  | 62.64  |
| 2i    |        | 0     | 95.69  | 180   | 89.01  | 84.31  | 79.23  | 146.14 | 117.36 | 33.86  | 100.77 | 62.64  |
| 3i    | 94.62  |       | 0      | 84.31 | 84.31  | 180    | 117.36 | 117.36 | 32.84  | 62.64  | 62.64  | 147.16 |
| 5ii   |        |       |        | 0     | 90.99  | 90.99  | 100.77 | 33.86  | 62.64  | 146.14 | 79.23  | 117.36 |
| 6ii   | 180    |       | 85.38  |       | 0      | 95.69  | 33.86  | 100.77 | 62.64  | 79.23  | 146.14 | 117.36 |
| 7ii   | 85.38  |       | 180    |       | 94.62  | 0      | 62.64  | 62.64  | 147.16 | 117.36 | 117.36 | 32.84  |
| 9iii  | 146.47 |       | 118.54 |       | 33.53  |        | 0      | 90.99  | 95.69  | 89.01  | 180    | 84.31  |
| 10iii |        |       |        |       |        |        |        | 0      | 95.69  | 180    | 89.01  | 84.31  |
| 11iii | 117.48 |       | 31.48  |       | 62.52  | 148.52 | 95.15  |        | 0      | 84.31  | 84.31  | 180    |
| 13iv  |        |       |        |       |        |        |        |        |        | 0      | 90.99  | 95.69  |
| 14iv  | 33.53  |       | 61.46  |       | 146.47 | 118.54 | 180    |        | 84.85  |        | 0      | 95.69  |
| 15iv  | 62.52  |       | 148.52 |       | 117.48 | 31.48  | 84.85  |        | 180    |        | 95.15  | 0      |

TABLEAU 2 ANGLES ENTRE LES LIAISONS

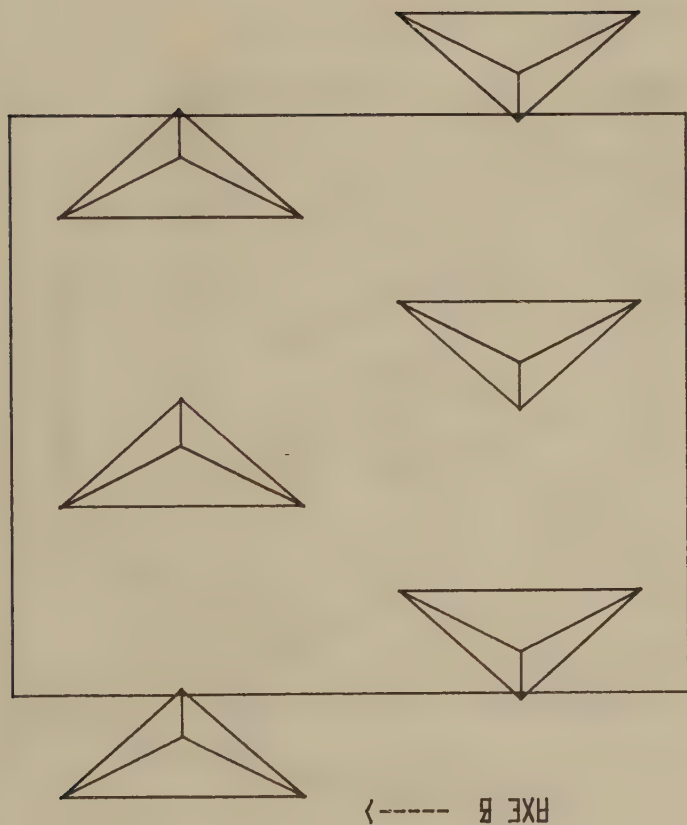


FIGURE (2)

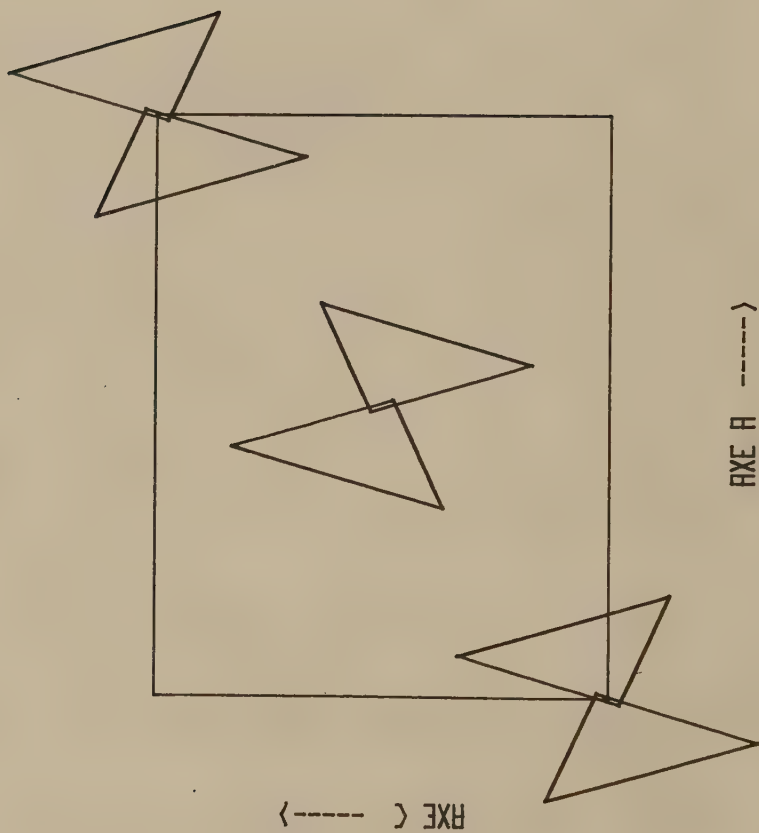
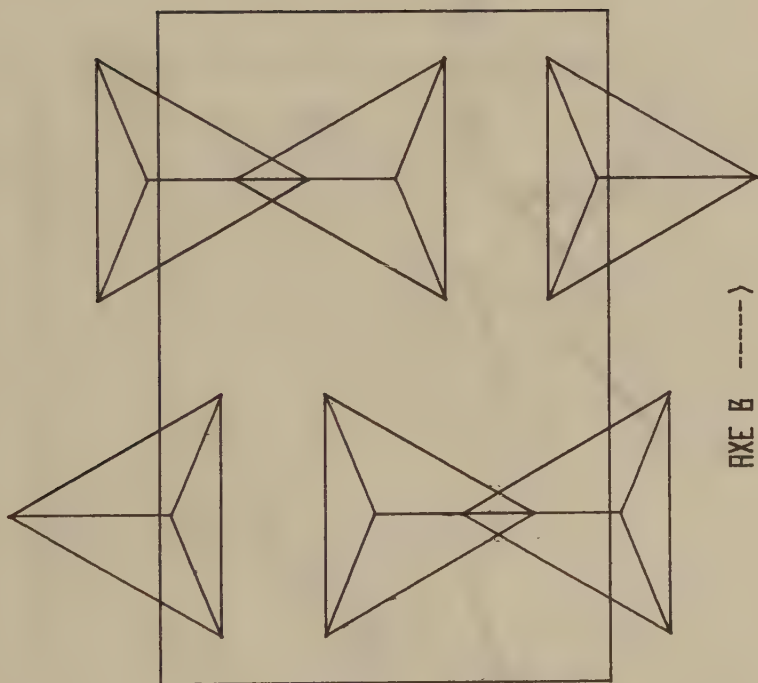


FIGURE 3



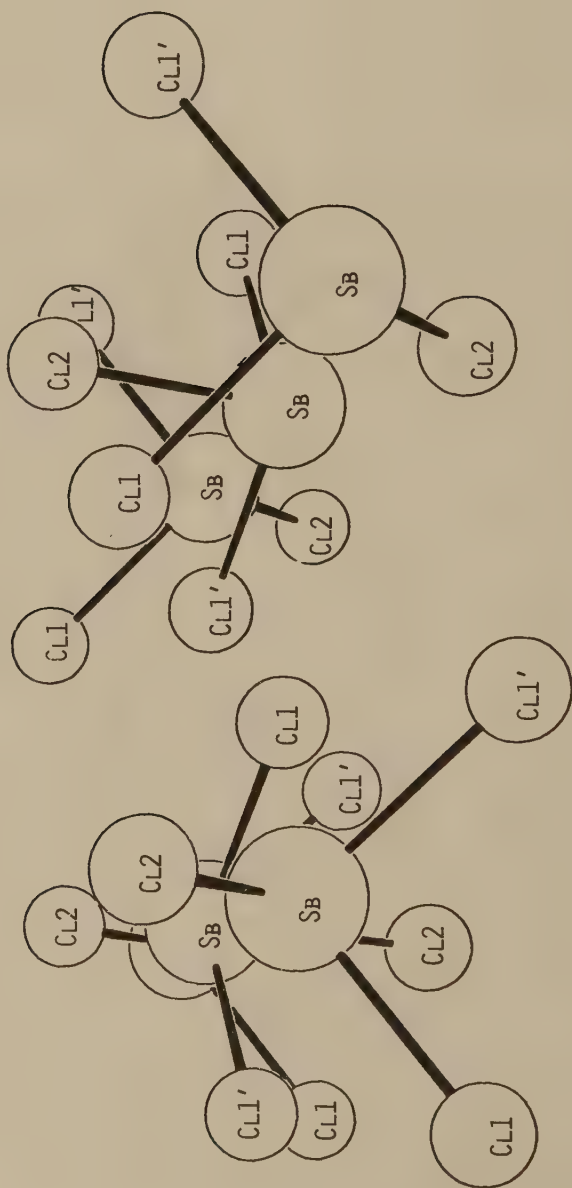


FIGURE 3': VUE EN PERSPECTIVE DES SIX MOLECULES DE  $\text{SbCl}_3$

37Cl, 121Sb et 123Sb. Il en résulte une grande variété des vibrations et de leurs amplitudes qui, dans une étude aux rayons X, apparaît sous la forme d'un certain étalement de la position moyenne observée pour les différents noyaux. L'étude RQN ZEEMAN que nous avons effectuée montre qu'en fait cet étalement des positions n'est pas homogène, mais au contraire localisé autour de deux positions très rapprochées, d'où l'apparition d'un doublet par chacune des deux transitions du chlore 35Cl.

#### XI - 4 MESURES EXPERIMENTALES ET ANALYSES ZEEMAN

Les études RQN entreprises à ce jour établissent clairement que le spectre RQN pure de la molécule de SbCl<sub>3</sub> présente neuf raies distinctes. Ces transitions se répartissent de la manière suivante :

| noyau        | NBT | NBS | Type de transition (Tt)                                                                                         |
|--------------|-----|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 35Cl ou 37Cl | 2   | 2   | $\pm 1/2 \longleftrightarrow \pm 3/2$                                                                           |
| 121Sb        | 2   | 1   | $\pm 1/2 \longleftrightarrow \pm 3/2, \pm 3/2 \longleftrightarrow \pm 5/2$                                      |
| 123Sb        | 3   |     | $\pm 1/2 \longleftrightarrow \pm 3/2, \pm 3/2 \longleftrightarrow \pm 5/2, \pm 5/2 \longleftrightarrow \pm 7/2$ |

NBT = nombre de transition

NBS = nombre de sites "chimiquement différents"  
dans la maille cristalline

##### XI - 4 - 1 ECHANTILLON POLYCRISTALLIN

Le but de ce travail étant la détermination détaillée des structures fines des raies RQN, nous les avons d'abord recherchées à partir d'un échantillon polycristallin. Dans la mesure où certaines précautions sont prises (utiliser du SbCl<sub>3</sub> séché et purifié par sublimation et broyer l'échantillon sous une atmosphère parfaitement anhydre), il est relativement facile d'obtenir une poudre fine. Il est par contre plus difficile de la conserver dans cet état à la température ambiante. En effet, à 21.3 °C (température à laquelle nous



avons effectué toutes les mesures), une transformation progressive en petits cristaux s'effectue en quelques semaines. Pour comparer l'influence de la dimension des grains sur la largeur apparente et la structure fine des raies, nous avons étudié trois qualités différentes de poudre :

- I. La poudre est obtenue par recristallisation dans l'éther, elle est très fine; dimension des grains :  $< 0.03 \text{ mm}^3$ .
- II. La poudre est obtenue par broyage à sec, dimension des grains  $\sim 0.1 \text{ mm}^3$
- III. Broyage à sec également, mais l'échantillon a été maintenu plusieurs semaines à  $25^\circ\text{C}$ ; dimension des grains : de  $0.5$  à  $1.5 \text{ mm}^3$ .

Les poudres sont conditionnées dans une ampoule de verre scellée de 3 cm de long et 1 cm de diamètre.

Les trois raies mesurées sont celles des deux transitions  $f_1$  et  $f_2$  du  $^{35}\text{Cl}$  et de la transition  $\pm 1/2 - \pm 3/2$  de  $^{123}\text{Sb}$ . Pour les échantillons I et II, les interférogrammes mesurés ne présentent pas de battement et leurs spectres obtenus par transformation de Fourier présentent des raies simples n'exhibant pas de structure fine de manière explicite. La figure 4 montre, pour l'échantillon II, la raie expérimentale  $f_1$  du  $^{35}\text{Cl}$ , le rapport S/N est excellent (environ 150000 balayages avec une stabilité de température supérieure à  $0.05^\circ\text{C}$ ); une légère déformation est apparente sur le sommet des raies, mais il serait illusoire de rechercher une structure fine sur une telle information, si l'on ne dispose pas d'un modèle théorique précis permettant de supposer à priori le nombre des composantes constituant chaque raie. Les interférogrammes mesurés sur l'échantillon III présentent un battement pour les deux transitions  $f_1$  et  $f_2$ , ce qui indique la présence de deux raies. L'application d'une "fenêtre signal" appropriée permet de révéler cette structure fine. Les programmes RAIFIT et/ou FIDFIT peuvent également

FIGURE 4

Echantillon II  
Transition  $f_1$   
Chlore 35  
192600 balayages



être utilisés avantageusement dans un tel cas. La figure 5 représente, à titre d'exemple, la raie  $\nu_1$  obtenue par FT de l'interférogramme sans filtrage numérique. La déformation du haut de la raie (applatissage) se transforme en un doublet lorsque l'on augmente la résolution par une fenêtre signal. L'interférogramme de la transition  $f_3$  de  $^{123}\text{Sb}$  ne présente toujours pas de battement et la structure fine ne se manifeste que sous la forme d'une déformation de la raie. Les fréquences moyennes  $\nu_i$  et la largeur apparente (mesurée à mi-hauteur)  $\Delta\nu_i$  des raies pour les échantillons I à III sont résumées dans le tableau suivant :

|                             | $\nu_i$  | I-Li (kHz)     | II-Li (kHz) | III-Li (kHz) |
|-----------------------------|----------|----------------|-------------|--------------|
| $f_1$ ( $^{35}\text{Cl}$ )  | 19180.30 | 4.49           | 2.54        | 1.93         |
| $f_2$ ( $^{35}\text{Cl}$ )  | 20421.79 | 4.83           | 2.64        | 2.0          |
| $f_3$ ( $^{123}\text{Sb}$ ) | 37439.55 | pas observable | 8.98        | 6.2          |

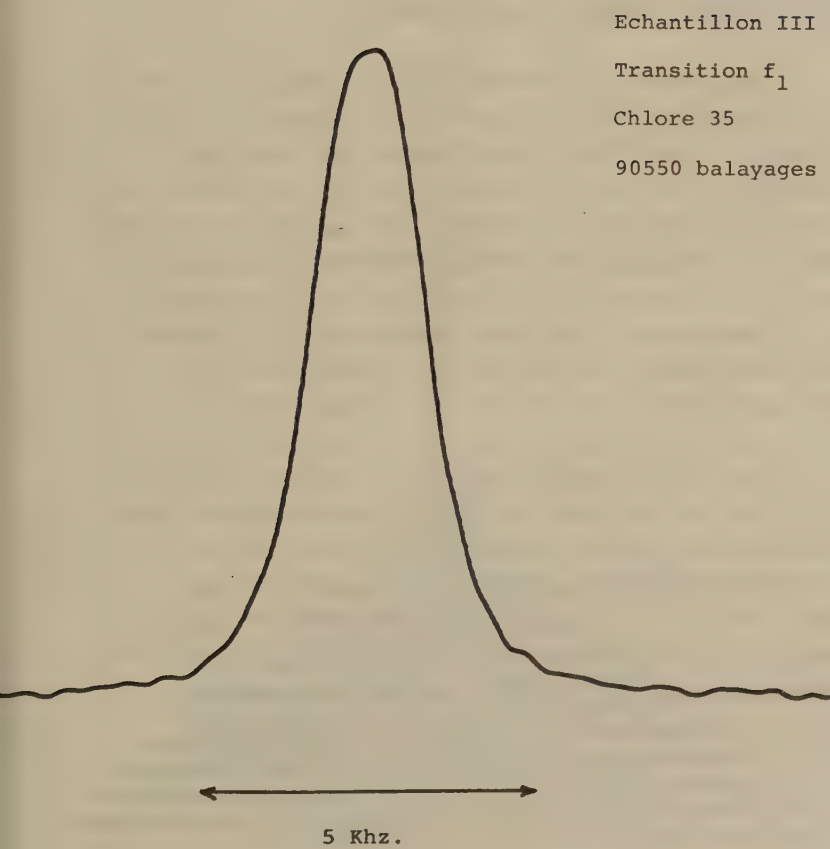
Cette comparaison montre à l'évidence (ce qui est connu) qu'un affinement significatif des raies est obtenu lorsque la dimension des grains est augmentée. Cette variation résulte essentiellement des perturbations dont sont l'objet les premières mailles cristallines à la surface des petits cristaux; leur nombre, donc la dispersion des gradients de champ électrique, augmente au fur et à mesure que diminue la dimension des cristaux.

En conséquence, la structure fine deviendra plus explicite en utilisant de gros "grains" (plusieurs  $\text{mm}^3$ ) ou mieux, un monocristal.

#### XI - 4 - 2 MONOCRISTAL

L'échantillon monocristallin utilisé a un diamètre de 1 cm et une longueur de 3 cm dans sa partie cylindrique non conique; il est parfaitement transparent et ne présente aucune cassure ou fissure.

FIGURE 5



Les mesures RQN pures révèlent des interférogrammes qui possèdent un battement, lequel est suffisamment important en ce qui concerne les transitions  $f_1$  et  $f_2$  (fig. 6 et 6') pour que les raies présentent clairement un doublet (fig. 7 et 7'), sans qu'il soit nécessaire d'utiliser les techniques numériques d'augmentation de résolution. Ce n'est par contre pas le cas de la transition  $f_3$  de  $^{123}\text{Sb}$ ; le battement de l'interférogramme est ici trop faible pour qu'il se manifeste autrement que sous la forme d'une légère déformation de la raie (fig. 6''). L'application des techniques numériques pour l'augmentation de la résolution de la raie révèle, là aussi, un doublet avec une séparation fréquentielle de 3.71 kHz. Les largeurs des raies apparentes peuvent alors être données pour les composantes individuelles des raies et c'est la largeur  $L_D$  du doublet qui doit être comparée aux valeurs indiquées précédemment.

Du point de vue expérimental, l'explication de l'apparition puis de l'intensification du battement de l'interférogramme se trouve dans l'augmentation du temps de relaxation apparent  $T_2^*$  du signal temporel, au fur et à mesure que l'on augmente la dimension des cristaux de la poudre. Le temps de relaxation  $T_2^*$  le plus grand étant évidemment obtenu pour un monocristal unique (dispersion minimum des couplages quadripolaires). L'application d'un champ magnétique a l'avantage de révéler le caractère anisotrope de la structure fine d'origine "isotopique" et d'affiner encore les raies.

Le tableau suivant permet de comparer pour le  $^{35}\text{Cl}$  et le  $^{123}\text{Sb}$  les largeurs des raies du monocristal, sans et avec champ magnétique  $H_0$ , les fréquences sont données pour  $H_0 = 0$ . Les deux doublets présentent une composante plus élevée que l'autre et le rapport des intensités est approximativement en accord avec le rapport isotopique 42.75/57.25 des atomes  $^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}$ ; nous indiquons donc par la lettre "l" la composante de plus forte intensité et par "s" l'autre.

FIGURE 6

Monocrystal  
Transition  $f_1$   
Chlore 35  
247900 balayages

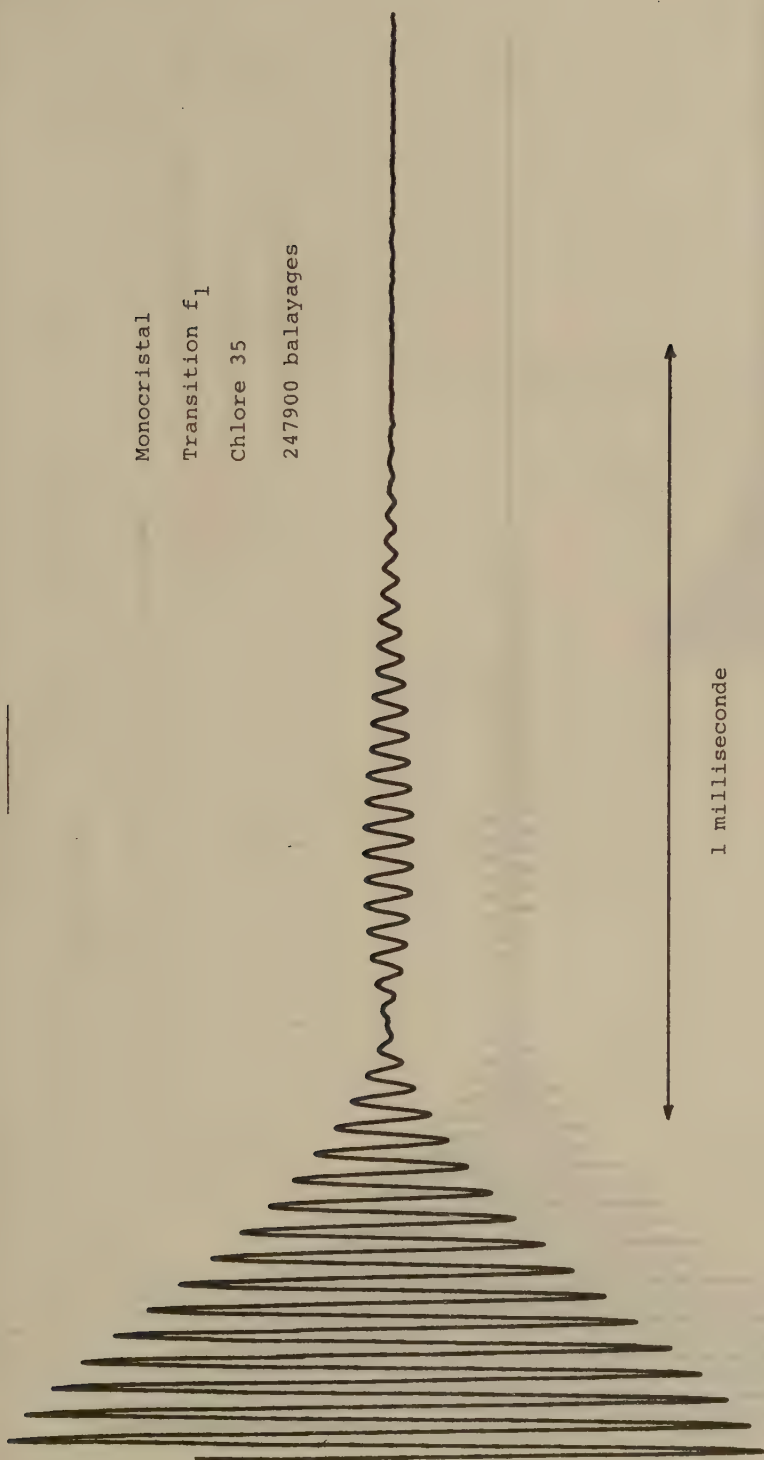


FIGURE 6'

Effet de loupe sur la fin du FID

Monocristal  
Transition  $f_2$   
Chlore 35  
147600 balayages

1 milliseconde

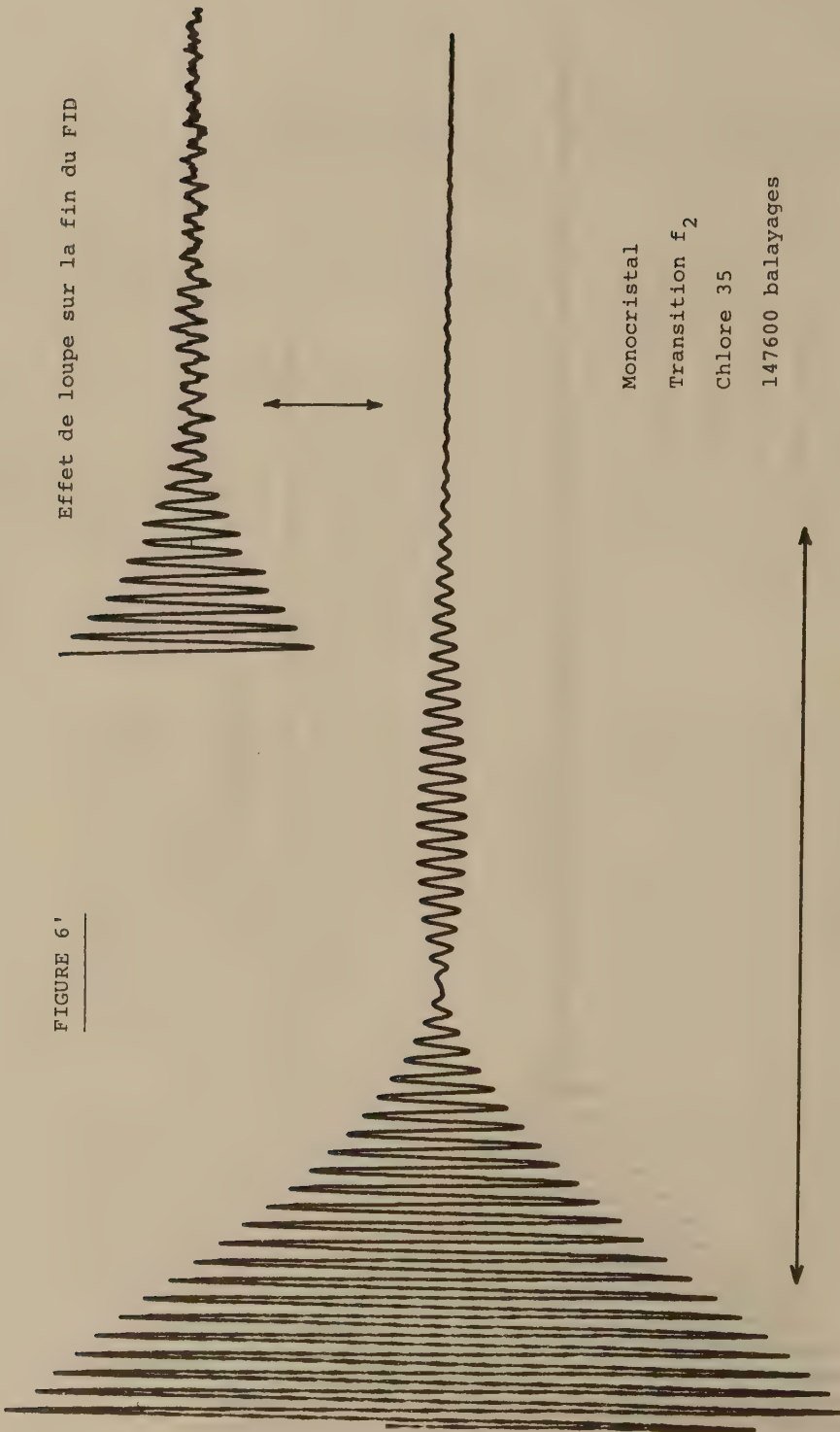




Figure 6''

Monocristal  
Transition  $f_3$   
( $1/2 - 3/2$ )  
Antimoine 123  
144100 balayages

- 355 -



1 milliseconde

FIGURE 7

Monocrystal  
Transition  $f_1$   
Chlore 35

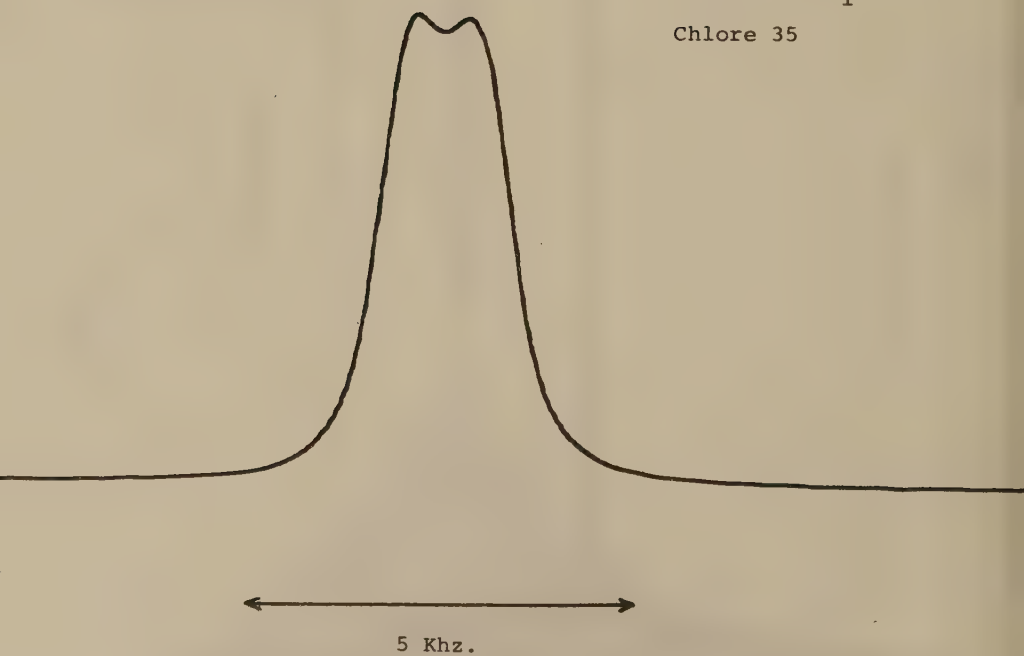
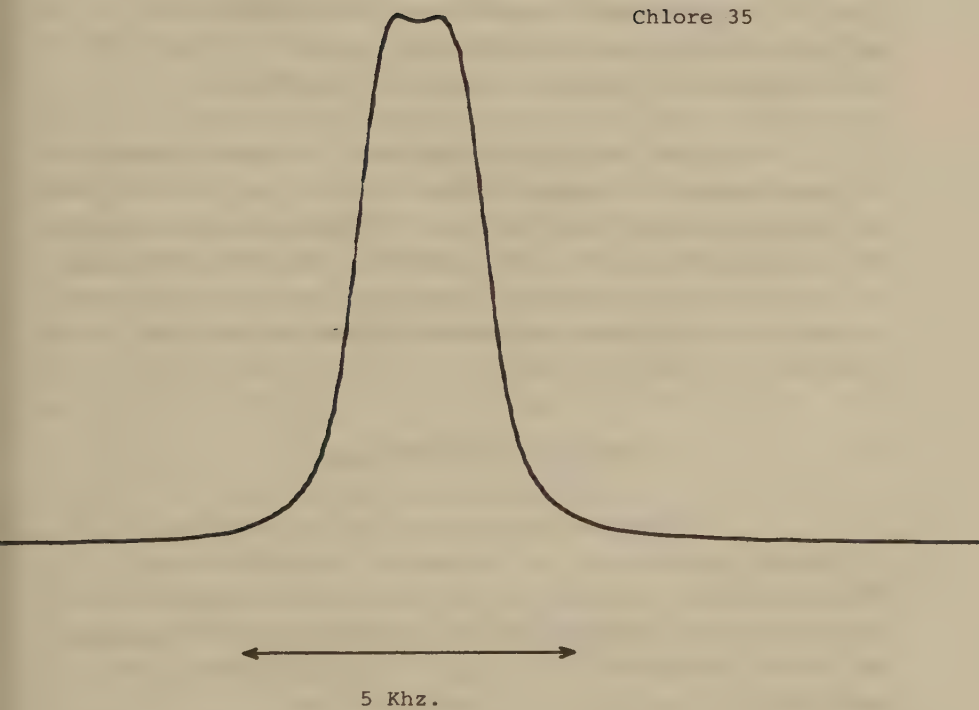


FIGURE 7'

Monocrystal

Transition  $f_2$

Chlore 35



|                        | $\nu_i$<br>(kHz) | $L_D, H_o = 0$<br>(kHz) | $Li, H_o = 0$<br>(kHz) | $Li, H_o \neq 0$<br>(kHz) |
|------------------------|------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------|
| $f1s(35Cl)$            | 19180.66         |                         |                        |                           |
| $f1\frac{1}{2}(35Cl)$  | 19179.93         | 1.81                    | 1.19                   | 0.98                      |
| $f2s(35Cl)$            | 20422.08         |                         |                        |                           |
| $f2\frac{1}{2}(35Cl)$  | 20421.49         | 1.78                    | 1.22                   | 1.09                      |
| $f3s(123Sb)$           | 37439.75         |                         |                        |                           |
| $f3\frac{1}{2}(123Sb)$ | 37443.46         | 6.47                    | 2.76                   | 1.89                      |

Les premières mesures ZEEMAN des transitions  $f1$  et  $f2$  ont montré que la présence du champ magnétique  $H_o$  fait apparaître le doublet isotopique sur chaque composante  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta'$ , et cela avec une meilleure définition que sur la raie RQN pure. Par contre, les composantes  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta'$  du  $123Sb$  ne révèlent rien de plus qu'en absence de champ.

Etant donné que, d'une part, le produit étudié ne comporte que des noyaux quadripolaires et que, d'autre part, sa structure cristalline est connue, la détermination complète des orientations relatives des gradients de champ électrique de chaque noyau ne nécessite l'investigation spatiale du monocristal par rapport au champ magnétique  $H_o$  que selon un axe de rotation.

#### XI - 4 - 2 - 1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le champ magnétique perturbateur utilisé est de 123 gauss. Appelons  $\nu\beta$ ,  $\nu\alpha$ ,  $\nu\alpha'$  et  $\nu\beta'$  les déplacements ZEEMAN des raies  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta'$  par rapport à la fréquence RQN pure  $\nu Q$ . La fréquence  $\nu_{rf}$  des impulsions radiofréquences est réglée de manière à "se trouver" sur le côté du ou des quadruplets ( $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ), c'est-à-dire que

$$\nu_{rf}^- = \nu Q - \nu\beta - \Delta f \text{ ou } \nu_{rf}^+ = \nu Q + \nu\beta' + \Delta f$$

ou  $\Delta f$  est choisie de manière à ce que les raies les plus proches de  $\nu_{rf}^\pm$  apparaissent complètement et sans altération sur le spectre ( $\Delta f > Li$ ), on choisit généralement  $\Delta f = 10$  à  $30$  kHz.

En fixant  $\nu_{rf}$  sur le côté des quadruplets ZEEMAN on évite les effets de masque accidentels provoqués par le repliement inévitable du spectre lorsque l'on travaille avec une fréquence  $\nu_{rf}$  telle que

$$\nu_Q - \nu_\beta < \nu_{rf} < \nu_Q + \nu_\beta$$

Cette technique de travail, qui a, de plus, l'avantage de ne pas embrouiller des spectres déjà compliqués, présente l'inconvénient d'atténuer progressivement les raies, au fur et à mesure que leur fréquence s'éloigne de  $\nu_{rf}$  (l'atténuation se fait selon une fonction SINC, TF de l'impulsion rf).

La durée des impulsions radiofréquences est réglée à 10 sec ( $\sim \pi/2$ ) et le temps séparant deux impulsions est de 200 msec. L'investigation expérimentale est effectuée par pilotage automatique du système goniométrique avec le programme ASSEMBLEUR VARPAR, la rotation de la bobine de Helmholtz se fait sur  $180^\circ$  par pas de 4 degrés; pour chaque orientation, le nombre total de balayages ( $10^4$  à  $10^5$  suivant les rotations) représente 2 à 7 fois la capacité maximum des mémoires de l'"averager" NICOLET 1077. Cette procédure, rendue possible par la sous routine ASSEMBLEUR PLUFID intégrée dans VARPAR, est indispensable pour révéler, de manière précise et non ambiguë, les structures fines des spectres.

#### XI - 4 -2 - 2 MESURES ET ANALYSES ZEEMAN

Les trois fréquences  $\nu_1$  (35Cl),  $\nu_2$  (35Cl) et  $\nu_3$  (123Sb) ont été investiguées de cette manière. Les interférogrammes ainsi mesurés et stockés sur DECTapes sont ensuite traités par les programmes :

AUTRAT : application de différentes "fenêtres signal" en vue d'une augmentation de la résolution et du rapport S/N, contraction à une fréquence inférieure à la fréquence de Nyquist, afin que le spectre apparaisse interpolé après transformation de Fourier.

AUTPAP : transfert sur "PAPER TAPES"

DISNOV : transfert NOVA - UNIVAC (via SORGUE)

CONVER : conversion des données sous forme intelligible pour  
FFTAUT

FFTAUT : exécution de la FFT sur chaque interférogramme, les  
spectres résultant sont restitués par un dessin de  
leur module et une impression des positions et  
intensités.

Les fréquences sont alors reportées en fonction  
de l'angle de rotation  $\alpha_x$ . Les figures 8 et 9 représentent  
l'évolution des lignes de raies  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta'$  pour les  
fréquences  $\nu$  à  $\nu_0$  respectivement, alors que les figures 10  
et 11 représentent ces raies ZEEMAN pour une valeur particu-  
lière de l'angle  $\alpha_x$ . Pour comprendre les résultats expéri-  
mentaux reportés sur les figures 8 et 9, il est nécessaire  
de considérer les points suivants :

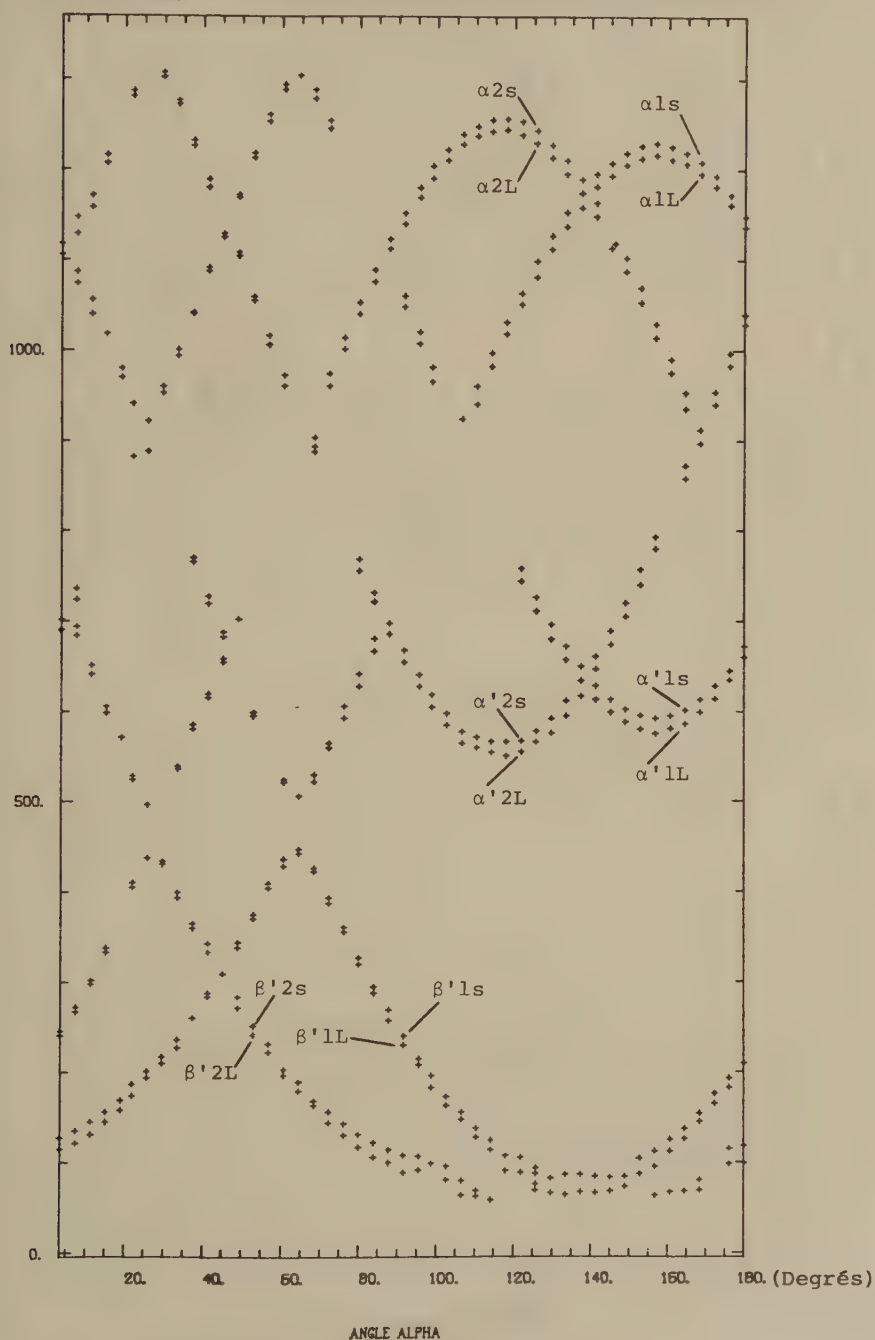
1) La structure cristalline montre que les chlores qui  
se trouvent hors du plan miroir ont un contact important  
(distance inférieure à celle de Van der Waals) avec les anti-  
moines voisins. Par rapport à une molécule isolée, cette  
caractéristique a pour effet de diminuer la fréquence de  
transition et d'augmenter le paramètre d'asymétrie.

2) Les études de températures effectuées par CHIHARA et  
ses collaborateurs /9/ ont montré que les deux fréquences  $\nu_1$   
et  $\nu_2$  ont des coefficients de températures  $K_T$  (tous deux  $< 0$ )  
fort différents l'un de l'autre :  $|K_T(\nu_1)| \ll |K_T(\nu_2)|$ .  
La faible valeur de  $|K_T(\nu_1)|$  s'explique si l'on considère  
que les chlores concernés ont une liaison intermoléculaire  
(avec un antimoine) plus forte que les chlores du type 2  
(ceux situés dans le plan miroir de la molécule de  $\text{SbCl}_3$ ).  
Cette liaison est interprétée comme étant du type "trans-  
fert de charge" entre les orbitales  $p_x$  ou  $p_y$  du chlore et une  
paire libre ou une orbite  $5d$  vide de l'atome d'antimoine.

FIGURE 8

122.0703 Hz/pt.  
FREQUENCE RQN (Pts)

Transition fl  
Evolution angulaire des raies RQN zeeman



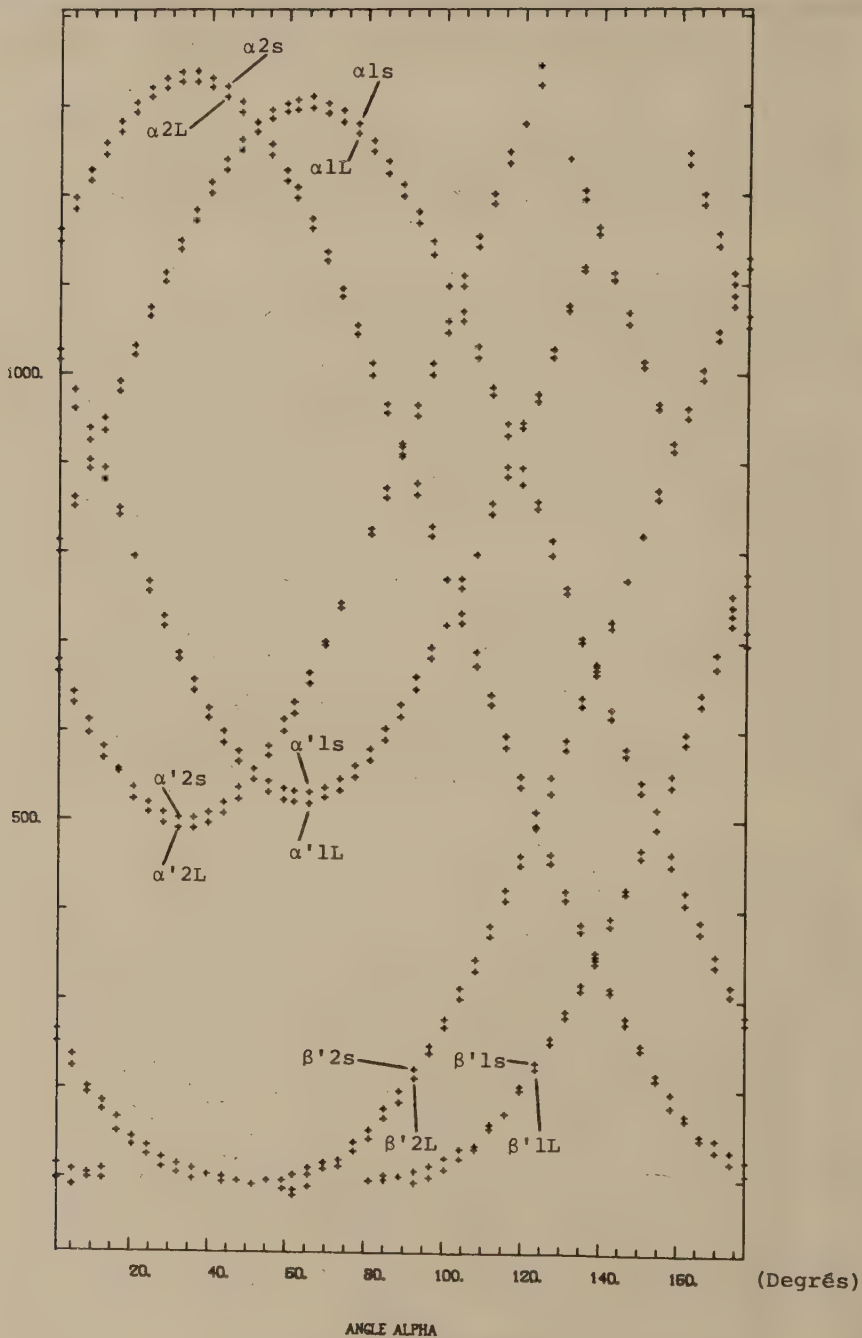
Fréquence d'excitation = 19070 KHZ.



FIGURE 9

122.0703 Hz/pt.  
FREQUENCY RQN (Pts)

Transition f2  
Evolution angulaire des raies RQN zeeman



Fréquence d'excitation = 20310 KHZ

3) RAMAN /11, 12/ a effectué un calcul sur la base du modèle dit "des charges ponctuelles". Cette méthode introduit dans les calculs des couches successives de cellules unités de la structure cristalline jusqu'à ce que les valeurs des composantes du tenseur de gradient de champ électrique (EFGT) convergent. Ces calculs ne donnent pas la valeur exacte des EFGT, des fréquences et des paramètres d'asymétrie, mais les valeurs relatives sont correctes. Les calculs de RAMAN montrent que les chlores du type 1 ont une fréquence inférieure et un paramètre d'asymétrie plus élevé que pour les chlores du type 2.

Ces trois remarques montrent clairement que :

a) la raie de "basse" fréquence  $\nu_1$  doit être attribuée aux chlores se trouvant hors du plan miroir (Cl (1) et Cl (1')), et que le paramètre d'asymétrie  $\eta$  est augmenté par rapport à la molécule libre; b) la "haute" fréquence  $\nu_2$  est celle des chlores (Cl (2)) du plan miroir et le paramètre d'asymétrie  $\eta_2$  est tel que  $\eta_1 > \eta_2$

La comparaison des valeurs expérimentales des paramètres d'asymétrie se fait au premier coup d'oeil en estimant, selon la méthode de Rehn, la distance séparant les lignes de raie  $\beta$  de  $\alpha'$  à l'endroit de leur séparation minimum; on a une parfaite concordance avec ce qui vient d'être dit.

L'interprétation des résultats RQN ZEEMAN se fait sur la base de l'analyse détaillée de la structure cristalline, car les orientations relatives des EFGT que nous mesurons concernent aussi bien les angles de liaison intramoléculaires qu'intermoléculaires. Sur la base de la structure cristalline, des remarques faites précédemment, et compte tenu du fait que le doublet d'origine isotopique est détecté, nous pouvons dire que l'étude ZEEMAN complète de  $\text{SbCl}_3$  doit présenter :

- 1) quatre gradients doubles (l et s) de champs électriques différents pour la fréquence  $\nu_1$ , soit huit EFGT simples,
- 2) deux gradients doubles (l et s) de champs électriques différents pour la fréquence  $\nu_2$ , soit quatre EFGT simples,
- 3) deux gradients de champs électriques différents pour  $\nu_3$ .

Dans cette étude, seuls les points 1) et 2) sont concernés. Les spectres RQN pures montrent un rapport d'intensité des transitions f1 et f2 tel que  $I_1/I_2 = 2$ , ce qui confirme qu'un nombre double de noyaux sont impliqués dans la transition f1 par rapport à f2. En ce qui concerne le point 1), la figure 8 qui lui correspond ne présente que deux EFG doubles différents, ce qui surprend de prime abord, mais s'explique simplement par le fait que l'angle entre les directions de deux liaisons (s et l chacune) Sb-Cl (1) et l'axe de la bobine de radiofréquence est petit. Les spectres ne présentent donc clairement que deux EFG, les deux autres étant presque noyés dans le bruit de fond et quasi inexploitable. On se rend facilement compte de ce phénomène en observant attentivement la figure 10.

En ce qui concerne les transitions f2, les composantes  $\beta$  et  $\alpha$  des deux EFG sont bien définies et parfaitement distinctes, les composantes  $\alpha'$  et  $\beta'$  sont évidemment estompées puisque l'intensité diminue selon une fonction SINC au fur et à mesure qu'elles s'éloignent de vtr. La figure 11 est un exemple d'un tel spectre.

Etant donné que chaque raie est double, nous avons huit groupes de raies à analyser. L'analyse détaillée de chaque groupe est effectuée à l'aide du programme FORTRAN ZEMRON, le résultat de cet ajustement du modèle théorique aux données expérimentales par une technique de minimisation par moindre carré est illustré sur les figures 12 et 13 pour deux groupes différents de quadruplets ZEEMAN. Les valeurs expérimentales sont reliées par des traits pointillés et les valeurs calculées sont représentées par des symboles.

Spectre RQN Zeeman  
Transition fl

Frequence d'excitation = 19070 KHZ

Angle ALPHA = 133.8 degrés.

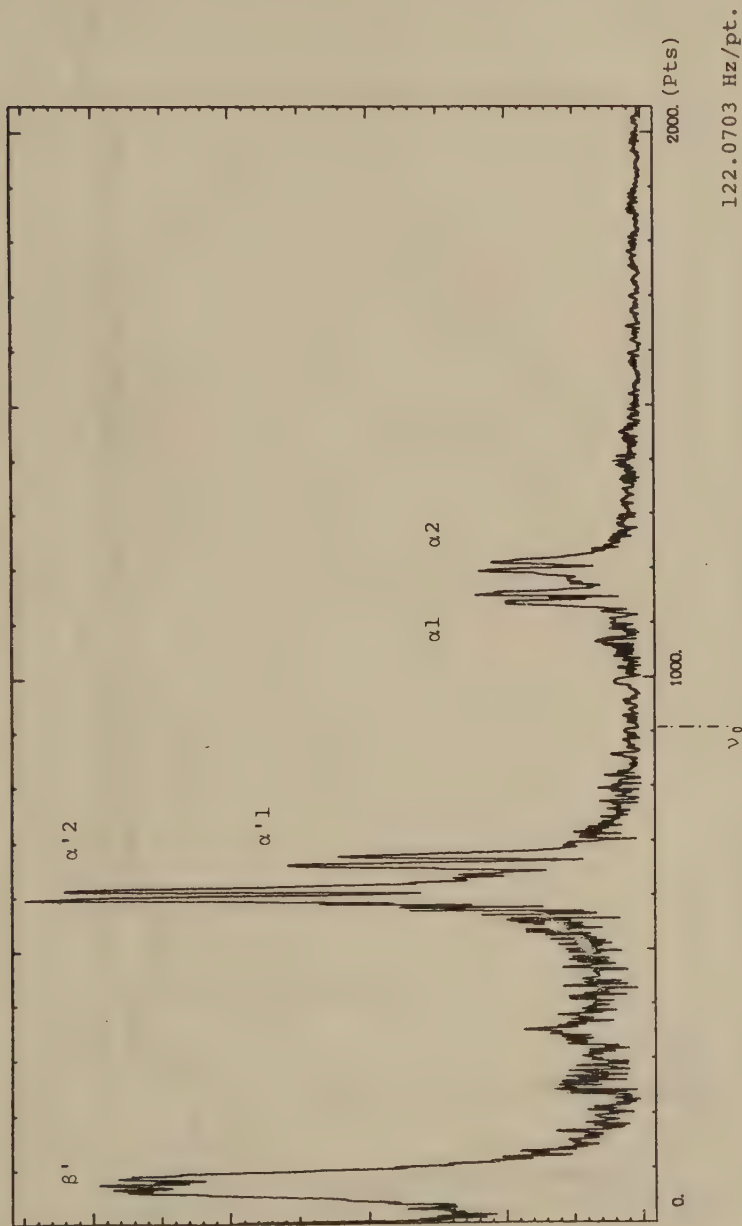
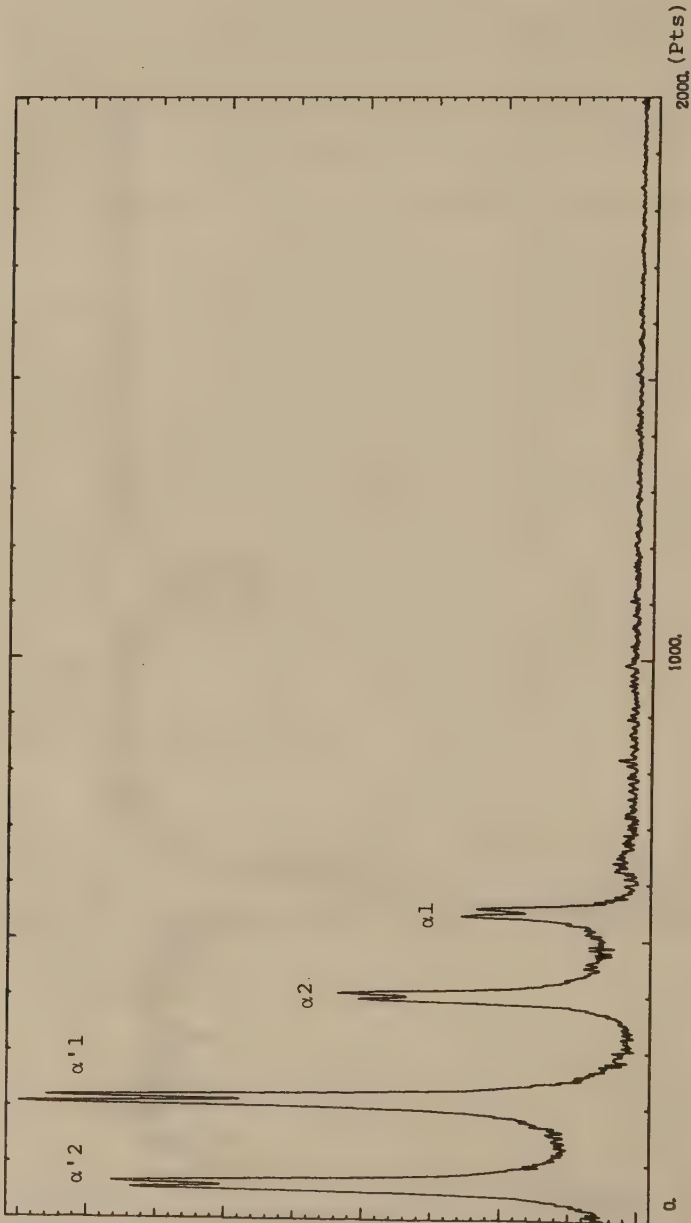


FIGURE 10

Spectre RQN Zeeman  
Transition f2

Fréquence d'excitation = 20401 KHz.  
Angle ALPHA = 65 degrés.



122.0703 Hz/pt.

FIGURE 11

FIGURE 12

122.0703 Hz/pt.  
FREQUENCY RQN (pts)

Fréquence d'excitation = 19070 KHZ.  
Ajustement par moindres carrés à l'EFG fl-2s

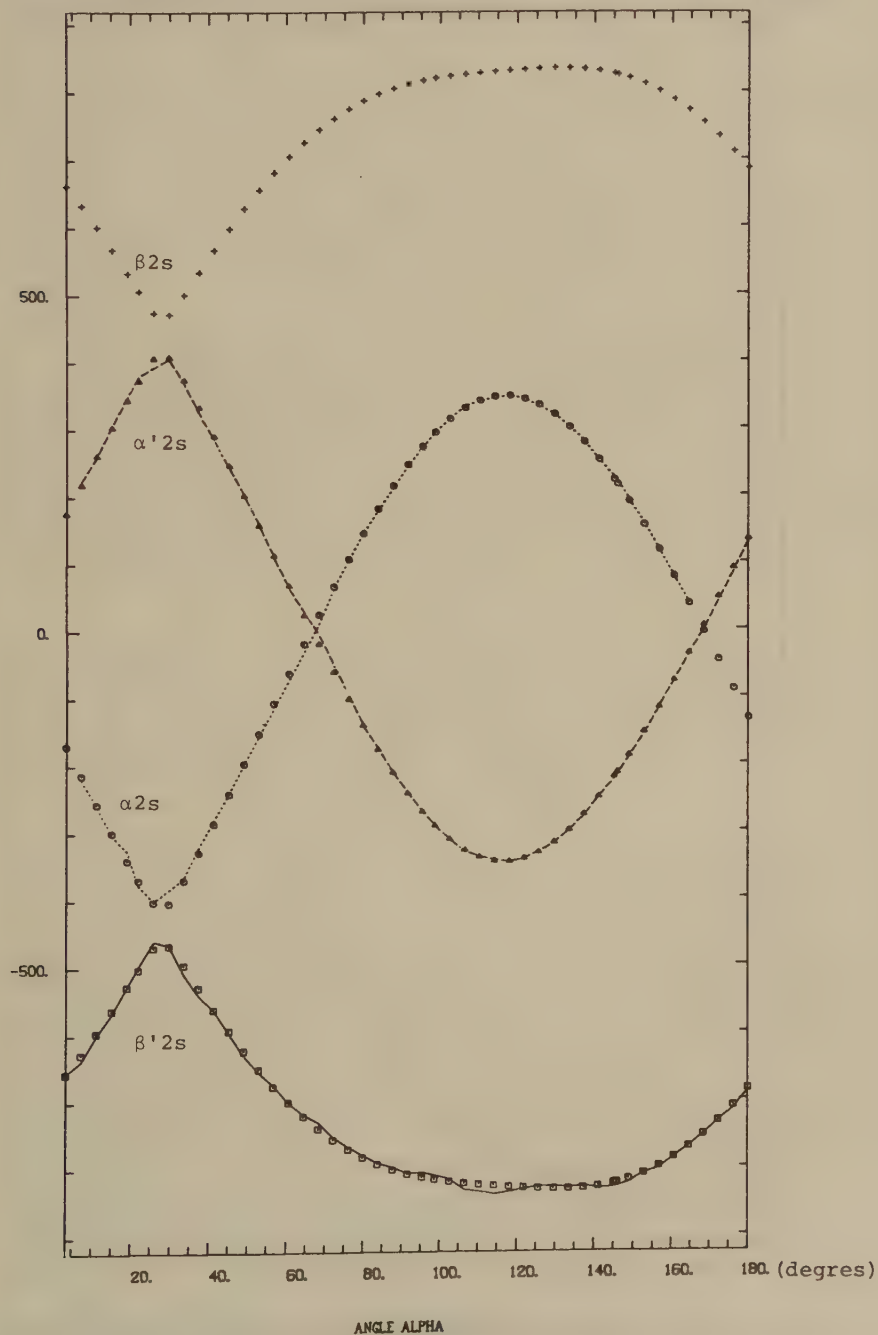


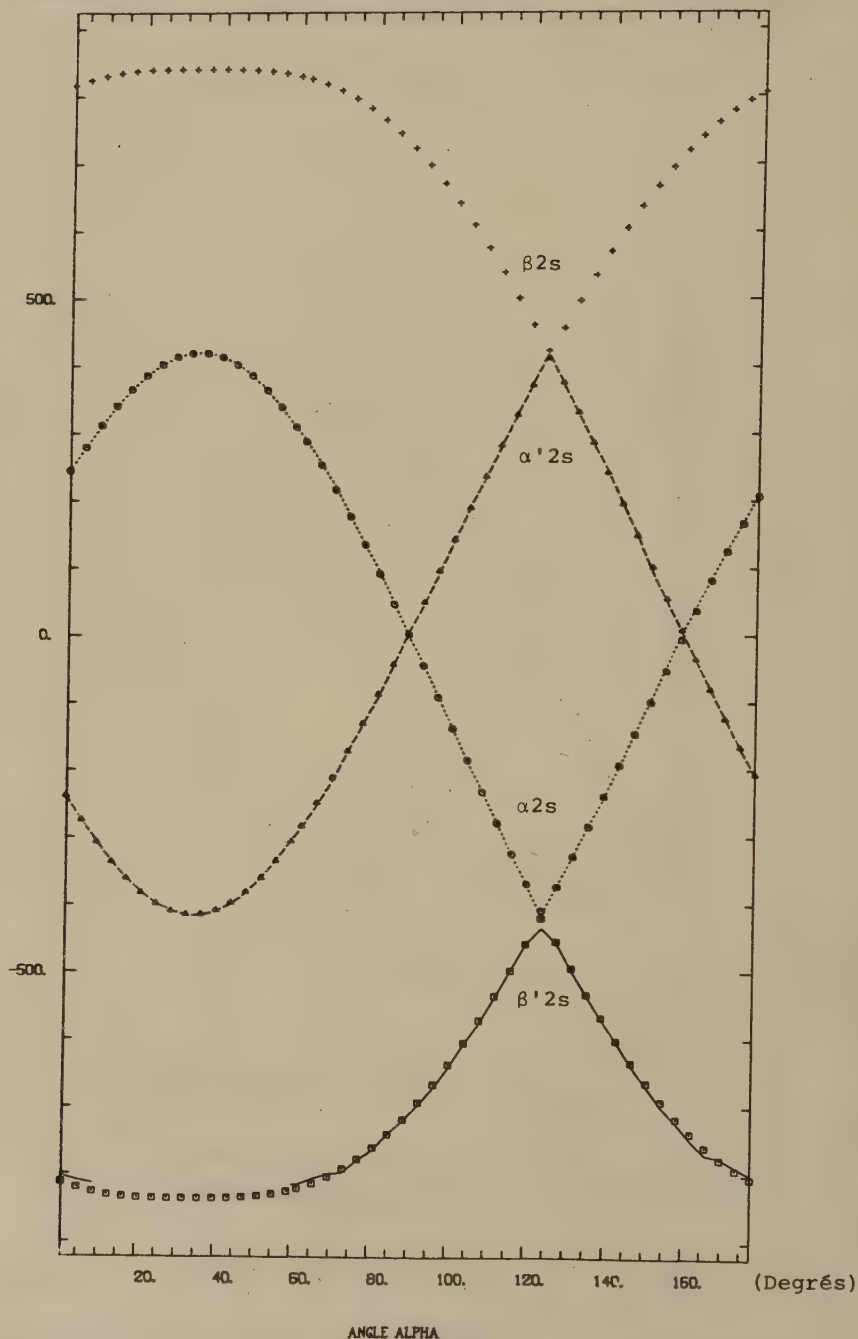
FIGURE 13

122.0703 Hz/pt.

FREQUENCE RON (pts)

Fréquence d'excitation = 20310 KHZ.

Ajustement par moindre carré à l'EFG f2-2s





Le triangle supérieur du tableau 3 présente, pour chacun des huit groupes de raies ZEEMAN, les valeurs de  $\eta$ ,  $e^2Qq$ ,  $\theta_{xo}$ ,  $\phi_{xo}$ ,  $\alpha_{xo}$ , ainsi que les orientations correspondantes de  $Z_p$  et  $\bar{Z}_p$  dans  $\Sigma_L$  obtenues en utilisant ZEMRON. Le code d'assignation des transitions est ainsi fait que, par exemple, la transition (11-f2-11) signifie liaison 11 de la structure cristalline (fig. 1), fréquence  $\nu_2$ , 1er EFG et correspondant à la composante d'influence isotopique 1.

Etant donné l'orientation particulière du cristal par rapport à la bobine r.f., aucune information n'est obtainable pour les orientations correspondant aux chlores No 2, 5, 10 et 13 (voir fig. 1); il y a cependant tout lieu de penser que chacun d'eux présente un quadruplet ZEEMAN dont chaque raie est un doublet s+l. C'est la raison pour laquelle ils sont mentionnés dans le tableau 4.

En ce qui concerne les paramètres d'asymétrie, les interactions intermoléculaires du type Van der Waals entre les chlores et les antimoinés, plus fortes pour Cl (1) et Cl (1') que pour Cl (2), sont confirmées par la valeur considérablement plus élevée de  $\eta_1$ ; on a :

$$3.29 < \eta_1/\eta_2 < 6.4$$

Les valeurs des paramètres d'asymétrie et les orientations relatives des EFG obtenues par PETERSON /5/ sont évidemment des valeurs moyennes mesurées sur les spectres ZEEMAN où la structure fine n'était pas apparente, puisque le spectromètre C.W. utilisé était un spectromètre dit à super-action. Les oscillations radiofréquence d'un tel spectromètre sont périodiquement interrompues (fréquence de "quench"), ce qui lui permet de travailler alternativement en mode d'émission puis de détection; il restitue des raies déformées dont la résolution est faible avec en plus des bandes latérales. PETERSON détermine pour les paramètres d'asymétrie :

$$\eta_1 = 15.5 \% \qquad \eta_2 = 0 \%$$

Notre expérience montre (tableau 3) qu'il ne s'agit là que de valeurs approximatives.

|          | ETA   | $c^2_{Oq}$ (KHZ) | THETA-XO | PHI-XO | ALPHA-XO | $x_L$   | $y_L$   | $z_L$   |
|----------|-------|------------------|----------|--------|----------|---------|---------|---------|
| 14-fl-1s | 0.160 | 38198.68         | 65.57    | -34.20 | -154.0   | 0.4136  | -0.3991 | -0.8183 |
| 9- "     | EFG   | sens inverse     |          |        |          | -0.4136 | +0.3991 | +0.8183 |
| 14-fl-1l | 0.147 | 38223.90         | 65.41    | -33.96 | -154.1   | 0.4161  | -0.3971 | -0.8180 |
| 9- "     | EFG   | sens inverse     |          |        |          | -0.4161 | +0.3971 | +0.8180 |
| 1-fl-2s  | 0.143 | 38229.79         | 69.26    | 23.59  | -117.82  | 0.3542  | -0.8271 | -0.4364 |
| 6- "     | EFG   | sens inverse     |          |        |          | -0.3542 | +0.8271 | +0.436  |
| 1-fl-2l  | 0.125 | 38260.35         | 69.16    | 23.55  | -117.87  | 0.3558  | -0.8262 | -0.4369 |
| 6- "     | EFG   | sens inverse     |          |        |          | -0.3558 | +0.8262 | +0.4369 |
| 11-f2-1s | 0.038 | 40834.33         | 77.12    | 62.51  | -244.32  | 0.2230  | 0.8785  | -0.4224 |
| 15- "    | EFG   | sens inverse     |          |        |          | -0.2230 | -0.8785 | +0.4224 |
| 11-f2-1l | 0.026 | 40839.56         | 77.05    | 94.51  | -244.17  | 0.2241  | 0.8772  | -0.4246 |
| 15- "    | EFG   | sens inverse     |          |        |          | -0.2241 | -0.8772 | +0.4246 |
| 3-f2-2s  | 0.031 | 40836.45         | 87.03    | 113.7  | -214.0   | 0.0518  | 0-5584  | -0.8279 |
| 7- "     | EFG   | sens inverse     |          |        |          | -0.0518 | -0.5584 | +0.8279 |
| 3-f2-2l  | 0.025 | 40.838.73        | 93.27    | 85.50  | -213.99  | 0.0571  | 0.5581  | -0.8278 |
| 7- "     | EFG   | sens inverse     |          |        |          | -0.0571 | -0.5581 | +0.8278 |

TABLEAU 3

Le tableau 4 présente les angles entre les différentes orientations  $Z_{pi}$  et  $\bar{Z}_{pi}$ . Les angles reportés dans le triangle inférieur du tableau 2 correspondent aux orientations moyennes  $Z_{pi}^m$  et  $\bar{Z}_{pi}^m$  avec

$$Z_{pi}^m = (Z_{pi}^s + Z_{pi}^l) / 2$$

La comparaison avec les résultats obtenus par les études aux rayons X montre une différence angulaire maximum de 1.36 degré. Les valeurs reportées dans le triangle inférieur du tableau 4 représentent les variations maximum existant entre les composantes s et l des deux gradients  $Z_{pi}$  et  $Z_{pj}$ . La variation correspondant aux orientations i - s et i - l avec j - s et j - l est reportée dans la "case" (j-s, i-l); aucune de ces valeurs ne dépasse 0.3 degré. Cette méthode de mesure se révèle donc efficace pour différencier des liaisons quasi équivalentes, dont la différence de position angulaire d'une fraction de degré est inobservable dans les études aux rayons X.

#### XI - 4 - 2 - 3 POINT DE VUE DE LA LIAISON CHIMIQUE

Sur la base de la théorie de Townes et Dailey /15, 16, 17, 18/, on peut dire que la constante de couplage quadripolaire  $e^2Qq$  effective du chlore est donnée par la relation

$$e^2Qq^{\pm} = (1 - s + d^{\pm} I - \eta) e^2Qq_{at}$$

$\eta$  est le caractère de double liaison et s et d les degrés d'hybridation sp et d respectivement.  $e^2Qq^{-}$  et  $e^2Qq^{+}$  correspondent à un chlore "plus", respectivement "moins" électronégatif que l'atome auquel il est lié. Le chlore étant plus électronégatif que l'antimoine, c'est la relation  $e^2Qq^{-}$  qui est utilisée. La différence d'électronégativité entre Sb et Cl vaut 1.1, ce qui correspond, selon Townes et Dailey /19/ à une liaison ayant 49 % de caractère ionique. Dans la description de la méthode de résonance, cela signifie que la liaison est 49 % du temps ionique et 51 % du temps covalente.

|     | 1-1  | 1-s  | 2-1 | 2-s | 3-1   | 3-s   | 5-1 | 5-s | 6-1    | 6-s    | 7-1   | 7-s   |
|-----|------|------|-----|-----|-------|-------|-----|-----|--------|--------|-------|-------|
| 1-1 | 0    | 0.11 |     |     | 94.54 | 94.66 |     |     | 180    | 179.89 | 85.46 | 85.34 |
| 1-s |      | 0    |     |     | 94.60 | 94.72 |     |     | 179.89 | 180    | 85.40 | 85.28 |
| 2-1 |      |      | 0   |     |       |       |     |     |        |        |       |       |
| 2-s |      |      |     | 0   |       |       |     |     |        |        |       |       |
| 3-1 |      |      |     |     | 0     | 0.3   |     |     | 85.46  | 85.40  | 180   | 179.7 |
| 3-s | 0.22 |      |     |     | 0.3   | 0     |     |     | 85.34  | 85.28  | 179.7 | 180   |
| 5-1 |      |      |     |     |       |       | 0   |     |        |        |       |       |
| 5-s |      |      |     |     |       |       |     | 0   |        |        |       |       |
| 6-1 |      |      |     |     |       |       |     |     | 0      | 0.11   | 94.54 | 94.66 |
| 6-s | 0.11 |      |     |     | 0.18  |       |     |     | 0.11   | 0      | 94.6  | 94.72 |
| 7-1 |      |      |     |     |       |       |     |     |        |        | 0     | 0.3   |
| 7-s | 0.18 |      |     |     | 0.3   |       |     |     | 0.12   |        | 0.3   | 0     |

TABLEAU 4

|     | 9-ℓ    | 9-s    | 10-ℓ | 10-s | 11-ℓ   | 11-s   | 13-ℓ | 13-s | 14-ℓ   | 14-s   | 15-ℓ   | 15-s   |
|-----|--------|--------|------|------|--------|--------|------|------|--------|--------|--------|--------|
| 1-ℓ | 146.46 | 146.55 |      |      | 117.35 | 117.51 |      |      | 33.54  | 33.45  | 62.65  | 62.49  |
| 1-s | 146.39 | 146.48 |      |      | 117.45 | 117.61 |      |      | 33.61  | 33.52  | 62.55  | 62.39  |
| 2-ℓ |        |        |      |      |        |        |      |      |        |        |        |        |
| 2-s |        |        |      |      |        |        |      |      |        |        |        |        |
| 3-ℓ | 118.64 | 118.57 |      |      | 31.36  | 31.49  |      |      | 61.36  | 61.43  | 148.64 | 148.51 |
| 3-s | 118.49 | 118.43 |      |      | 31.46  | 31.58  |      |      | 61.51  | 61.57  | 148.54 | 148.42 |
| 5-ℓ |        |        |      |      |        |        |      |      |        |        |        |        |
| 5-s |        |        |      |      |        |        |      |      |        |        |        |        |
| 6-ℓ | 33.54  | 33.45  |      |      | 62.65  | 62.49  |      |      | 146.46 | 146.55 | 117.35 | 117.51 |
| 6-s | 33.61  | 33.52  |      |      | 62.55  | 62.39  |      |      | 146.39 | 146.48 | 117.45 | 117.61 |
| 7-ℓ | 61.36  | 61.43  |      |      | 148.64 | 148.51 |      |      | 118.64 | 118.57 | 33.36  | 31.49  |
| 7-s | 61.51  | 61.57  |      |      | 148.54 | 148.42 |      |      | 118.49 | 118.43 | 31.46  | 31.58  |

TABLEAU 4'



|      | 1-l  | 1-s | 2-l | 2-s | 3-l  | 3-s | 5-l | 5-s | 6-l  | 6-s | 7-l  | 7-s |
|------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|------|-----|
| 9-l  |      |     |     |     |      |     |     |     |      |     |      |     |
| 9-s  | 0.16 |     |     |     | 0.21 |     |     |     | 0.16 |     | 0.21 |     |
| 10-l |      |     |     |     |      |     |     |     |      |     |      |     |
| 10-s |      |     |     |     |      |     |     |     |      |     |      |     |
| 11-l |      |     |     |     |      |     |     |     |      |     |      |     |
| 11-s | 0.26 |     |     |     | 0.22 |     |     |     | 0.26 |     | 0.26 |     |
| 13-l |      |     |     |     |      |     |     |     |      |     |      |     |
| 13-s |      |     |     |     |      |     |     |     |      |     |      |     |
| 14-l |      |     |     |     |      |     |     |     |      |     |      |     |
| 14-s | 0.16 |     |     |     | 0.21 |     |     |     | 0.16 |     | 0.26 |     |
| 15-l |      |     |     |     |      |     |     |     |      |     |      |     |
| 15-s | 0.26 |     |     |     | 0.22 |     |     |     | 0.21 |     | 0.22 |     |

TABLEAU 4''

|      | 9-l | 9-s  | 10-l | 10-s | 11-l  | 11-s  | 13-l | 13-s | 14-l   | 14-s   | 15-l   | 15-s   |
|------|-----|------|------|------|-------|-------|------|------|--------|--------|--------|--------|
| 9-l  | 0   | 0.18 |      |      | 95.29 | 95.13 |      |      | 180    | 179.82 | 84.71  | 84.87  |
| 9-s  |     | 0    |      |      | 95.17 | 95.01 |      |      | 179.82 | 180    | 84.83  | 84.99  |
| 10-l |     |      | 0    |      |       |       |      |      |        |        |        |        |
| 10-s |     |      |      | 0    |       |       |      |      |        |        |        |        |
| 11-l |     |      |      |      | 0     | 0.16  |      |      | 84.71  | 84.83  | 180    | 179.84 |
| 11-s |     |      |      |      |       | 0     |      |      | 84.87  | 84.99  | 179.84 | 180    |
| 13-l |     |      |      |      |       |       | 0    |      |        |        |        |        |
| 13-s |     |      |      |      |       |       |      | 0    |        |        |        |        |
| 14-l |     |      |      |      |       |       |      |      | 0      | 0.18   | 95.29  | 95.13  |
| 14-s |     |      |      |      |       |       |      |      |        | 0      | 95.17  | 95.01  |
| 15-l |     |      |      |      |       |       |      |      |        |        | 0      | 0.16   |
| 15-s |     |      |      |      |       |       |      |      |        |        |        | 0      |

TABLEAU 4'''



Les électronegativités respectives de Sb et Cl permettent /15/ de donner à  $s$  la valeur 0.15; en admettant que  $d$  et  $\eta$  sont nuls, on obtient

$$e^2_{Qq} = (1-0.15-0.49) e^2_{Qq_{at}}$$

En utilisant la valeur  $e^2_{Qq_{at}} = 109.7$  MHz, nous obtenons  $e^2_{Qq} = 39.5$  MHz, ce qui correspond à une fréquence de transition quadripolaire de 19.7 MHz si l'on admet que le paramètre d'asymétrie est nul. La comparaison de cette valeur à la moyenne  $\bar{\nu}_m$  des fréquences expérimentales  $\nu_1$  et  $\nu_2$  (=19.8 MHz) montre un accord plus que satisfaisant. En choisissant les valeurs expérimentales 0.16 et 0.038 pour l'asymétrie du gradient des chlores Cl (1), respectivement Cl (2), l'utilisation de  $\bar{\nu}_m$  et de la relation bien connue

$$\nu_i = e^2_{Qq} (1+\eta^2/3)^{1/2}/2$$

donne  $\nu_1 = 19.884$  et  $\nu_2 = 19.805$

soit une différence de 79 KHz. Ainsi, la différence d'asymétrie entre les liaisons ne participe que pour environ 10 % à la différence  $\nu_2 - \nu_1$ , l'essentiel étant dû à un environnement et des modes de vibration différents.

#### XI - 4 - 2 - 4 DISCUSSION DE LA STRUCTURE FINE DES RAIES

La structure fine exhibée par les raies du chlore pent avoir essentiellement deux origines :

- isotopique
- magnétique

Les caractéristiques des noyaux de chlore et d'antimoine sont :

|       | % isotopique | Spin I | Moment magnétique $\eta$<br>en unité du magneton<br>nucléaire |
|-------|--------------|--------|---------------------------------------------------------------|
| 35Cl  | 75.53        | 3/2    | 0.82091                                                       |
| 37Cl  | 24.47        | 3/2    | 0.6833                                                        |
| 121Sb | 57.25        | 5/2    | 3.3415                                                        |
| 123Sb | 42.75        | 7/2    | 2.5334                                                        |

Les moments magnétiques des deux isotopes d'antimoine sont certes suffisamment grands pour provoquer un couplage d'une telle amplitude, mais leurs spins élevés (5/2 et 7/2) donneraient naissance à une structure plus compliquée qu'un doublet.

Une information supplémentaire réside dans le rapport des intensités relatives de s et de l; on constate qu'elle est grossièrement en accord avec le rapport isotopique 121Sb/123Sb. Elle renforce ainsi l'idée de l'origine isotopique du doublet en précisant que le mécanisme est influencé de manière prépondérante par le noyau d'antimoine.

L'analyse théorique de ce problème par la statistique quantique est un problème compliqué que nous n'aborderons pas ici. D'un point de vue qualitatif, nous constatons premièrement que le mélange isotopique du réseau cristallin est très complexe, les arrangements isotopiques différents sont au nombre de :

|          |   |       |                                        |                                   |
|----------|---|-------|----------------------------------------|-----------------------------------|
| $2^4$    | = | 16    | pour une molécule de SbCl <sub>3</sub> |                                   |
| $2^8$    | = | 256   | deux                                   | " "                               |
| $2^{12}$ | = | 4096  | trois                                  | " "                               |
| $2^{16}$ | = | 65536 | quatre                                 | " " (soit une maille cristalline) |

En se limitant au cas très restreint d'une seule molécule de  $\text{SbCl}_3$ , énumérons les différentes associations isotopiques possibles. Notons a, b, c et d les différents isotopes  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  et  $^{123}\text{Sb}$ , respectivement, appelons P, PS et PQ2 les poids statistiques des différents groupements pour :

P : chaque molécule,

PS : molécules indistinguables si les trois chlores sont équivalents, concerne les groupements A, B, C, D, E, F, G, H

PQ2 : molécules indistinguables du point de vue RQN pure si l'on ne s'intéresse qu'aux chlores du type 2. Concerne les groupements i, j, k, l, m, n, o, p, q, r, s, t,

et notons M : la masse moléculaire.

| PQ2       | Cl(2) | Cl(1) | Cl(1') | Sb | P      | PS       | M   |
|-----------|-------|-------|--------|----|--------|----------|-----|
| i, 0.2467 | a     | a     | a      | c  | 0.2467 | A,0.2467 | 226 |
| j, 0.1598 | a     | a     | b      | c  | 0.0799 | B,0.2398 | 228 |
|           | a     | b     | a      | c  | 0.0799 |          |     |
| k, 0.0799 | b     | a     | a      | c  | 0.0799 | C,0.0777 | 230 |
| l, 0.0518 | b     | b     | a      | c  | 0.0259 |          |     |
|           | b     | a     | b      | c  | 0.0259 |          |     |
| m, 0.0259 | a     | b     | b      | c  | 0.0259 | D,0.0084 | 232 |
| n, 0.0084 | b     | b     | b      | c  | 0.0084 |          |     |
| o, 0.1842 | a     | a     | a      | d  | 0.1842 | E,0.1842 | 228 |
| p, 0.1194 | a     | a     | b      | d  | 0.0597 | F,0.1790 | 230 |
|           | a     | b     | a      | d  | 0.0597 |          |     |
| q, 0.0597 | b     | a     | a      | d  | 0.0597 | G,0.0580 | 232 |
| r, 0.0387 | b     | b     | a      | d  | 0.0193 |          |     |
|           | b     | a     | b      | d  | 0.0193 |          |     |
| s, 0.0193 | a     | b     | b      | d  | 0.0193 | H,0.0063 | 234 |
| t, 0.0063 | b     | b     | b      | d  | 0.0063 |          |     |

Ce tableau montre clairement que seuls les six groupements i, j, m, o, p et s sont à considérer par la RQN des Cl(2), en se basant sur les valeurs PQ2, les groupements i, j, o et p dominant et, en accordant une influence prépondérante à l'antimoine, on peut admettre, en première approximation, que chaque composante du doublet est due au couple (i, j) pour l'une et au couple (o, p) pour l'autre. Le rapport des probabilités d'existence de ces couples est évidemment exactement le même que celui du rapport isotopique  $^{121}\text{Sb}/^{123}\text{Sb}$ , seules les masses changent. Le doublet observé pour la transition 3/2-1/2

de l'antimoine  $^{123}\text{Sb}$  s'explique aussi si l'on attribue chaque composante à chaque couple  $(i,j)$  et  $(o,p)$ .

Du point de vue de la théorie quantique des vibrations moléculaires, le phénomène des déplacements isotopiques des raies peut, en première approximation, être expliqué sur la base du modèle simple de l'oscillateur harmonique à trois dimensions; par contre, le déplacement angulaire des liaisons  $\text{Sb-Cl}$  ne s'explique qu'en faisant appel au modèle de l'oscillateur anharmonique. En considérant que, pour une telle liaison, le gradient de champ électrique  $q$  est une fonction de la distance internucléaire  $R$ , il est possible de l'exprimer sous la forme d'un développement en série autour de la position d'équilibre  $R_0$  /20/, en notant  $\langle \bar{x} \rangle$  la valeur moyenne de  $R-R_0$ , Lucken et Schempp posent :

$$\bar{q} = q_0 + \langle \bar{x} \rangle \left( \frac{\partial q}{\partial x} \right)_0 + \frac{\langle \bar{x}^2 \rangle}{2!} \left( \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} \right)_0 + \dots \quad (1)$$

Pour décrire l'oscillateur quantique, développons le potentiel internucléaire  $V(R)$  en série de Taylor /21/ :

$$V(R) = -V(R_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right)_{R=R_0} (R-R_0)^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 V}{\partial R^3} \right) (R-R_0)^3 + \dots \quad (2)$$

Le terme linéaire  $(R-R_0)$  est nul puisque  $(\partial V / \partial R)_{R=R_0} = 0$ . L'oscillateur harmonique résulte d'un potentiel symétrique ne comprenant que les deux premiers termes de (2), les niveaux vibrationnels sont donnés par

$$(3) \quad E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar \omega - V(R_0) \quad v = 0, 1, 2 \dots$$

$$(4) \quad \text{avec } \omega = \left( \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right)_0 / \mu \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{et } \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

$\mu$  est la masse réduite et  $m_1, m_2$  les deux masses effectives prises en considération de chaque côté de la liaison. Pour chaque état vibrationnel  $|\phi_v\rangle$  nous avons :

$$\bar{x} = \langle \phi_v | R | \phi_v \rangle = R_0 = \quad (5)$$

$$\bar{x}^2 = \langle \phi_v | (R-R_0)^2 | \phi_v \rangle = (v + \frac{1}{2}) \hbar / (\mu \cdot \omega) = \bar{x}^2 \quad (6)$$

La grandeur  $\langle \bar{x}^2 \rangle$ , moyenne statistique de  $\bar{x}^2$ , s'obtient en tenant compte du peuplement selon Boltzman des différents niveaux vibrationnels. On voit au passage que la variation de  $\bar{q}$  avec la température s'explique simplement par la variation de  $\langle \bar{x}^2 \rangle$  avec la température. En ce qui concerne le déplacement isotopique de la fréquence RQN, si nous admettons que le potentiel V(R) est le même pour

$$^{121}\text{Sb} - ^{35}\text{Cl} \quad \text{et} \quad ^{123}\text{Sb} - ^{35}\text{Cl}$$

la grandeur  $\langle \bar{x}^2 \rangle$  sera différente dans les deux cas à cause de la dépendance en  $\mu$  (relation (6)) et, par voie de conséquence, la valeur de  $\bar{q}$  changera également. En ce qui concerne les variations angulaires observées, ce modèle n'est pas adapté puisque  $\langle \bar{x} \rangle$  est une constante indépendante de la température et de la masse réduite  $\mu$  (donc des isotopes utilisés).

Pour expliquer ces variations angulaires, il faut utiliser un potentiel V(R) comprenant des termes (R-R<sub>0</sub>) tels que n soit impair et supérieur à l'unité. En s'arrêtant à n = 3 on a déjà un potentiel de forme asymétrique et l'oscillateur est dit anharmonique. Les solutions d'un tel système sont bien connues [21 p 1098-1107/; elles sont obtenues en considérant que le terme cubique du potentiel est une perturbation du reste de l'hamiltonien, lequel n'est rien d'autre que celui de l'oscillateur harmonique. En appelant  $\phi_v$  les fonctions propres de l'oscillateur harmonique, une procédure de perturbation donne les fonctions propres  $\psi_v$  de l'oscillateur anharmonique :

$$\begin{aligned} \psi_v = & \phi_v - 3\sigma ((v+1)/2)^{3/2} \phi_{v+1} + 3\sigma (v/2)^{3/2} \phi_{v-1} \\ & - \frac{\sigma}{3} ((v+3)(v+2)(v+1)/8)^{1/2} \phi_{v+3} + \frac{\sigma}{3} (v(v-1)(v-2)/8)^{1/2} \phi_{v-3} + \dots \end{aligned}$$

$$\text{avec } \sigma = (\pi \mu^{-3} \omega^{-5})^{1/2} (\partial^3 V / \partial R^3)_0 / 6$$

Les valeurs propres correspondantes sont :

$$E_v = \hbar\omega \cdot \left( (v+\frac{1}{2}) - \frac{15}{4} \sigma^2 (v+\frac{1}{2})^2 - \frac{7}{16} \sigma^2 + \dots \right)$$

Les niveaux d'énergie sont donc déplacés vers le bas et l'écart entre deux niveaux consécutifs n'est plus constant mais vaut :

$$E_v - E_{v-1} = \hbar\omega (1 - 15\sigma^2 v/2)$$

Nous avons ainsi une distribution de population différente sur les niveaux vibrationnels, pour chacun d'eux on calcule :

$$\langle \psi_v | R | \psi_v \rangle = \bar{x} = \frac{\hbar}{2} (\partial^2 V / \partial R^2)_0^{-3/2} (\partial^3 V / \partial R^3)_0 \mu^{-\frac{1}{2}} (v+\frac{1}{2})$$

$$\langle \psi_v | R^2 | \psi_v \rangle = \bar{x}^2 = (\partial^2 V / \partial R^2)_0^{-\frac{1}{2}} \mu^{-\frac{1}{2}} (v+\frac{1}{2})$$

La valeur  $\bar{x}$  ainsi que sa moyenne d'ensemble  $\langle \bar{x} \rangle$  est une fonction de la masse réduite; ainsi, que le potentiel inter-nucléaire soit le même ou non pour les liaisons  $^{123}\text{Sb}-^{35}\text{Cl}$  et  $^{121}\text{Sb}-^{35}\text{Cl}$ , la longueur de la liaison est modifiée en passant de l'une à l'autre. L'extension de ce modèle aux trois coordonnées de l'espace cartésien permet de comprendre les faibles déplacements angulaires observés. Il est à noter que la variation de la séparation fréquentielle entre les composantes des doublets n'est expérimentalement presque pas observable en fonction du champ magnétique appliqué. Ceci s'explique par le fait que la majeure partie de cette séparation a pour origine des valeurs différentes des gradients de champ électrique  $q_{zz}$  et des paramètres d'asymétrie. Ainsi, pour des valeurs du champ  $H_0$  inférieures à 150 gauss, la très faible différence angulaire (0.3 degrés) entre les EFG ne se manifeste pas dans une expérience en variation de champ, alors qu'elle est parfaitement mesurable par une investigation spatiale à champ fixe.



# REFERENCES

---

- /1/ DEHMELT A.G. KRUGER H., Z. Phys., 130, 385 (1951)
- /2/ LIVINGSTON R., J. Phys. Chem. 57, 496 (1953)
- /3/ WANG T.C., Phys. Rev., 99, 566 (1955)
- /4/ OGAWA S., I. Phys. Soc. Jap. 12, 1105 (1957)  
I. Phys. Soc. Jap. 13, 618 (1958)
- /5/ PETERSON G., A Nuclear Quadrupole Resonance and  
X-Ray Diffraction Study of Antimony  
Trichloride. Thèse, Université de  
Pittsburgh, Pennsylvanie, U.S.A. (1962)
- /6/ BIEDENKAPP V.D., WEISS A., Z. Naturf. 19A, 1518 (1964)
- /7/ GRECHISHKIN V.S., KYUNTSEL I.A., J. Struct. Chem. 5  
45 (1964)
- /8/ GRECHISHKIN V.S., KYUNTSEL I.A., Optics Spect., 16  
87 (1964)
- /9/ CHIHARA H., NAKAMURA N., OKUMA H., J. Phys.Soc.Jap.  
24, 306 (1968)
- /10/ HASHIMOTO M., MORIE J., KATO Y., Bull.Chem.Soc.Jap.  
44, 1455 (1971)
- /11/ RAMAN K.V., Electric Field Gradient for Spin 3/2  
Nuclei from NQR Spectroscopy, Thèse,  
Indian Institute of Technology, Kampur  
Inde (1973)
- /12/ RAMAN K.V., JAGANNATHAN R., NARASIMHAN P.T., J.Chem.  
Phys. 59, (2) 792 (1973)
- /13/ LINDQVIST I., NIGGLI A., J. Inorg.Nucl.Chem. 2,345-7  
(1956)
- /14/ MOOTZ D., Communication au Dr Sankar Sengupta (1978)

- /15/ TOWNES C.H., DAILEY B.P., J. Chem.Phys., 17 782 (1949)
- /16/ T.P. HAHN E.L., NQR Spectroscopy, Solid state physics,  
suppl. 1, New York (1958)
- /17/ LUCKEN E.A.C., Nuclear quadrupole coupling, Academic  
Press (1969)
- /18/ SEMIN G.K., BABUSHKINA T.A. YAKOBSON G.G., NQR in chemistry,  
John Wiley, New York (1975)
- /19/ TOWNES C.H., DAILEY B.P., J. Chem. Phys. 23, 118 (1955)
- /20/ LUCKEN E.A.C., SCHEMPP E., NQR frequency-temperature.  
coefficients of positive sign, publié  
prochainement.
- /21/ COHEN-TANNOUDJI C., DIU B., LALOE F., Mécanique quantique,  
Herman (1973)

XII - ETUDE RQN PURE ET ZEEMAN D'UN MONOCRISTAL  
DE TRICHLORURE DE GALLIUM ET STRUCTURE FINE

XII - 1 INTRODUCTION

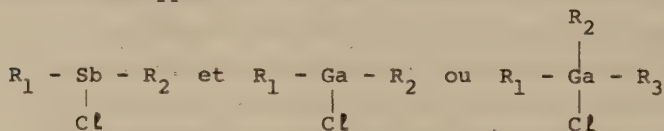
Au même titre que le trichlorure d'antimoine, le molécule de trichlorure de gallium est tout à fait remarquable du point de vue de la RQN, en ce sens que tous les noyaux de la molécule possèdent un moment quadripolaire. Les deux isotopes naturels stables du gallium ont pour spin I, moment magnétique  $\mu$ , moment quadripolaire Q et abondance isotopique ISO, les valeurs suivantes :

|                  | I   | $\mu$ en unité du<br>magnéton nucléaire | Q ( $e \cdot cm^2$ ) | ISO (%) |
|------------------|-----|-----------------------------------------|----------------------|---------|
| $^{69}\text{Ga}$ | 3/2 | 2.0108                                  | $1.9 \cdot 10^{-25}$ | 60.4    |
| $^{71}\text{Ga}$ | 3/2 | 2.5549                                  | $1.2 \cdot 10^{-25}$ | 39.6    |

L'atome de gallium appartient au groupe III B et a la configuration électronique (Ar)  $3d^{10}4s^24p^1$ . Une étude de diffraction aux rayons X effectuée par Wallwork et Worrall /1/ montre que le trichlorure de gallium se présente sous la forme dimère  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$  en phase solide. Cette structure pontée est une caractéristique assez générale des systèmes déficients en électrons, qui permet la constitution d'une couche électronique valentielle "presque" saturée. Remarquons que cette molécule se présente aussi sous forme de dimère en phase gazeuse /2/ et liquide /3/.

Les structures fines des raies d'absorption RQN pure et Zeeman recherchées pour ce composé peuvent provenir aussi bien d'effets magnétiques qu'isotopiques. Du point de vue des interactions magnétiques dipôle-dipôle et spin-spin, les valeurs élevées des masses atomiques et des moments magnétiques pour les isotopes  $^{69}\text{Ga}$  et  $^{71}\text{Ga}$ , ainsi que le spin faible de 3/2, sont susceptibles de donner naissance à une

structure fine visible relativement simple des raies des chlorures; il en est de même en ce qui concerne l'effet des  $^{35}\text{Cl}$  et  $^{37}\text{Cl}$  sur les fréquences des galliums. Du point de vue des effets isotopiques, l'existence des différentes masses isotopiques doit aussi donner naissance à des structures fines et c'est dans cette deuxième optique que nous analyserons celles que nous avons observées. Il est bien clair qu'un doute subsiste et que les calculs concernant les structures fines magnétiques (effectués dans un prochain travail en utilisant le programme FORTRAN HAMIL) ne le lèveront pas. Une information expérimentale définitive ne pourra être obtenue qu'en répétant les mêmes expériences avec des molécules enrichies en isotopes  $^{35}\text{Cl}$  ou  $^{37}\text{Cl}$  ou  $^{69}\text{Ga}$  ou  $^{71}\text{Ga}$ , et. Cette remarque s'adresse également à la molécule de  $\text{SbCl}_3$ . Dans les deux cas ( $\text{SbCl}_3$  et  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$ ), les simplifications apportées par l'enrichissement isotopique permettraient non seulement de déterminer l'origine de la structure fine (magnétique ou isotopique), mais également une analyse plus approfondie des phénomènes. Une autre manière d'envisager la question consisterait à étudier des molécules du type



où les groupements  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  seraient choisis de manière à n'influencer les liaisons  $\text{Sb-Cl}$  et  $\text{Ga-Cl}$  ni du point de vue isotopique, ni du point de vue magnétique.

En ce qui concerne les expériences de spectroscopie quadripolaire, nous avons étudié de manière détaillée toutes les fréquences des isotopes  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ,  $^{69}\text{Ga}$  et  $^{71}\text{Ga}$  d'un échantillon monocristallin de  $\text{GaCl}_3$ . Il est apparu clairement que chaque raie n'est pas simple, mais possède une structure fine.

## XII - 2 STRUCTURE CRISTALLINE

La structure cristalline du trichlorure de gallium a été étudiée par Wallwork et Worrall /1/ en utilisant une méthode de diffraction aux rayons X. Le  $\text{GaCl}_3$  cristallise dans le système triclinique avec une molécule dimère  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$  par maille cristalline, le groupe d'espace est  $\text{P}\bar{1}$ . Etant donné que leur étude n'est ni suffisamment complète, ni suffisamment précise pour fournir des dimensions moléculaires sûres, ils ont donné des dimensions approchées en effectuant une moyenne pondérée de liaisons chimiquement similaires. Les angles et longueurs de liaisons qu'ils donnent sont :

$$\angle = \text{Cl}(3) - \text{Ga} - \text{Cl}(2) = \text{Cl}(3') - \text{Ga}' - \text{Cl}(2') = 123 \pm 1.5^\circ$$

$$\angle = \text{Cl}(1) - \text{Ga} - \text{Cl}(1') = \text{Cl}(1) - \text{Ga}' - \text{Cl}(1') = 94 \pm 2^\circ$$

$$\chi = \text{Ga} - \text{Cl}(1) - \text{Ga}' = \text{Ga} - \text{Cl}(1') - \text{Ga}' = 86 \pm 2^\circ$$

$$r_1 = \text{Ga} - \text{Cl}(3) = \text{Ga} - \text{Cl}(2) = \text{Ga}' - \text{Cl}(3') = \text{Ga}' - \text{Cl}(2') \approx 2.06 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$r_2 = \text{Ga} - \text{Cl}(1) = \text{Ga} - \text{Cl}(1') = \text{Ga}' - \text{Cl}(1) = \text{Ga}' - \text{Cl}(1') = 2.29 \pm 0.09 \text{ \AA}$$

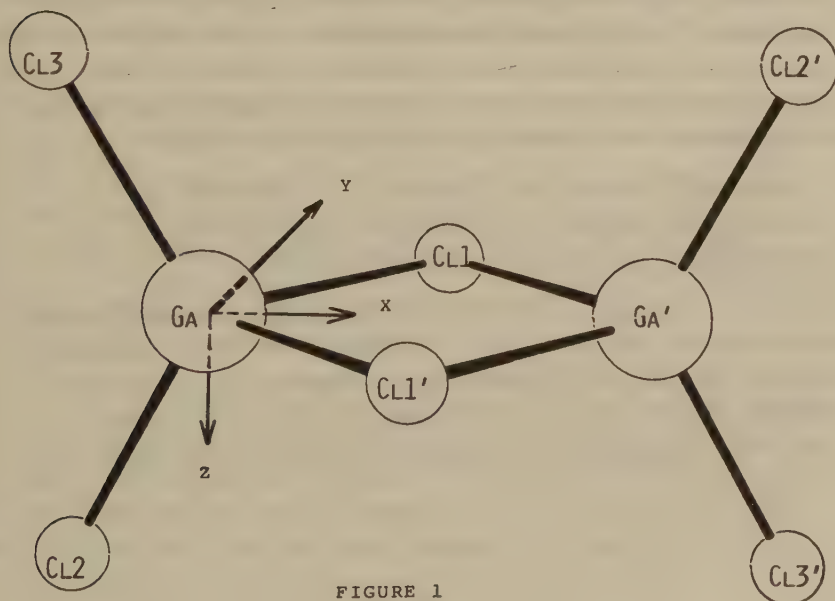


FIGURE 1

Il est supposé que la molécule a la symétrie  $mmm$ ; cependant, pour être en accord avec les résultats RQN purs /6,7/, il apparaît clairement que la symétrie de la molécule  $Ga_2Cl_6$  à l'état solide est seulement  $\bar{1}$ , c'est-à-dire que l'on a les équivalences : Cl(1), Cl(1'); Cl(2), Cl(2'); Cl(3), Cl(3') et Ga, Ga'. L'étude aux rayons X révèle de plus que les plans Cl(2), Ga, Cl(3) et Cl(2'), Ga', Cl(3') sont coplanaires et perpendiculaires au plan Ga, Cl(1'), Ga', Cl(1). Le fait que les dimensions moléculaires à l'état solide soient considérablement différentes avec les résultats d'études microondes /8/ indique des contacts intermoléculaires non négligeables existent au sein du cristal (la moyenne des distances intra et intermoléculaires Cl ... Cl est 3.59 et 3.61 Å respectivement).

### XII - 3 FORMATION DU MONOCRISTAL

Le trichlorure de gallium utilisé (Fluka puriss. 99.99 % mp = 77.9° C, bp = 201.3° C) est transféré (≈ 8 gr) dans une ampoule de verre conique identique à celle utilisée pour  $SbCl_3$ . Le transfert est effectué en travaillant sous une atmosphère d'azote parfaitement anhydre. L'ampoule est scellée et le cristal est formé par la méthode de fusion de zone de Bridgman et Stockbarger. Les essais préliminaires ont permis de déterminer les conditions opératoires optimales :

- vitesse de descente de l'ampoule : 0.1 mm/heure
- température maximum de la zone de chauffage 85° C
- température de la zone de refroidissement : 47° C

Une fois le monocristal formé, les températures des zones de chauffage et de refroidissement sont progressivement amenées à la température ambiante. Le monocristal obtenu (4 cm de long, 1 cm de diamètre) est parfaitement incolore, transparent et ne présente aucun défaut apparent.



# XII - 4 ETUDE RQN PURE

Les fréquences RQN pures du  $\text{GaCl}_3$  sont connues /5,6,7,8/. On a, par exemple :

Dehmelt /6/                      Peterson /8/

| Transition | Noyau                  | Fréquence<br>(KHz) | T (°C) | Fréquence | T (°C) |
|------------|------------------------|--------------------|--------|-----------|--------|
| f8         | $^{69}\text{Ga}$       | 29060              | 31.8   | --        |        |
| f5         | $^{71}\text{Ga}$       | 18315              | 31.8   | 18320     | 27     |
| f7         | $^{35}\text{Cl}(3,3')$ | 20225              | 32.2   | 20230     | 27     |
| f4         | $^{37}\text{Cl}(3,3')$ | 15935              | 32.2   | 15940     | 27     |
| f6         | $^{35}\text{Cl}(2,2')$ | 19084              | 32.2   | 19080     | 27     |
| f3         | $^{37}\text{Cl}(2,2')$ | 15040              | 32.2   | 15040     | 27     |
| f2         | $^{35}\text{Cl}(1,1')$ | 14667              | 32.2   | 14670     | 27     |
| f1         | $^{37}\text{Cl}(1,1')$ | 11562              | 32.2   | 11560     | 27     |

Toutes les raies des  $^{35}\text{Cl}$  ont approximativement la même intensité, ce qui suggère un nombre égal de chlore de chaque type. Les deux hautes fréquences des chlores 35 ont été attribuées par Barnes et Segel /7/ aux chlores terminaux ( $\text{Cl}(2)$  et  $\text{Cl}(3)$ ), alors que la basse fréquence de  $^{35}\text{Cl}$  a été attribuée aux chlores des ponts des dimères ( $\text{Cl}(1)$ ).

Raman /5/, par un calcul de charge ponctuel permettant de calculer les valeurs relatives des fréquences, est arrivé à la conclusion que la fréquence correspondant à l'atome  $\text{Cl}(2)$  est plus basse que celle correspondant à l'atome  $\text{Cl}(3)$ .

Sur la base de ces considérations, on peut, pour la température de  $27^\circ\text{C}$ , par exemple, assigner la fréquence 19080 KHz à  $^{35}\text{Cl}(2)$ , la fréquence 20230 à  $^{35}\text{Cl}(3)$  et la fréquence 14670 KHz à  $^{35}\text{Cl}(1)$ .

De toutes les études effectuées à ce jour, aucune n'a révélé une structure fine des raies. Etant donné la distribution isotopique particulière de la molécule et les valeurs non négligeables des moments magnétiques nucléaires, la structure fine de ces raies nous est apparue fort probable.



Les premières mesures RQN pures effectuées sur un échantillon polycristallin n'ont d'abord rien révélé en ce qui concerne les structures fines. Forts des expériences réalisées pour  $\text{SbCl}_3$ , nous avons repris les mêmes mesures sur un échantillon monocristallin. Les temps de relaxations apparents  $T_2^*$  sont alors plus grands et les modulations (battements) de fin d'interférogrammes révélatrices de structures fines apparaissent clairement en absence de champ magnétique. Nous avons entrepris les mesures systématiques de toutes les fréquences; dès l'abord les battements des interférogrammes se révèlent moins simples que dans le cas du  $\text{SbCl}_3$ . Les spectres obtenus par Transformation de Fourier des interférogrammes ne révèlent explicitement aucune structure fine, tout au plus quelques déformations de raies. Les largeurs apparentes  $L_A$  des raies (tableau 1) sont grossièrement trois fois plus grandes pour les atomes de gallium que pour les atomes de chlore, plus grandes pour les chlores terminaux que pour les chlores pontés et, d'une manière générale, plus grandes pour les  $^{35}\text{Cl}$  que pour les  $^{37}\text{Cl}$ , ce dernier effet s'expliquant assez bien si l'on considère le fait que  $\mu(^{35}\text{Cl}) > \mu(^{37}\text{Cl})$  et qu'ainsi, les interactions (et par là même la relaxation) sont plus fortes avec le réseau (via les autres moments magnétiques) pour  $^{35}\text{Cl}$  que pour  $^{37}\text{Cl}$ . L'application d'une "fenêtre signal" appropriée avant l'exécution de la TF permet, dans chaque cas, d'augmenter suffisamment la résolution pour qu'apparaisse clairement la structure fine.

Seules deux transitions présentent des interférogrammes purs (et donc des raies simples); elles concernent les isotopes 37 et 35 des chlores des ponts (transitions f1 et f2). Les galliums 69 et 71 présentent un quadruplet et les chlores terminaux des quintuplets. L'application d'une "fenêtre signal" est toujours délicate car, lorsque l'on augmente fortement la résolution, on court le risque de faire apparaître des lobes latéraux à la raie (fonction sinc).

Il y a donc une incertitude quant aux composantes latérales des quadruplets et quintuplets. Lorsque le doute est important, les fréquences sont indiquées par le symbole — \* ou accompagnées par un astérisque.

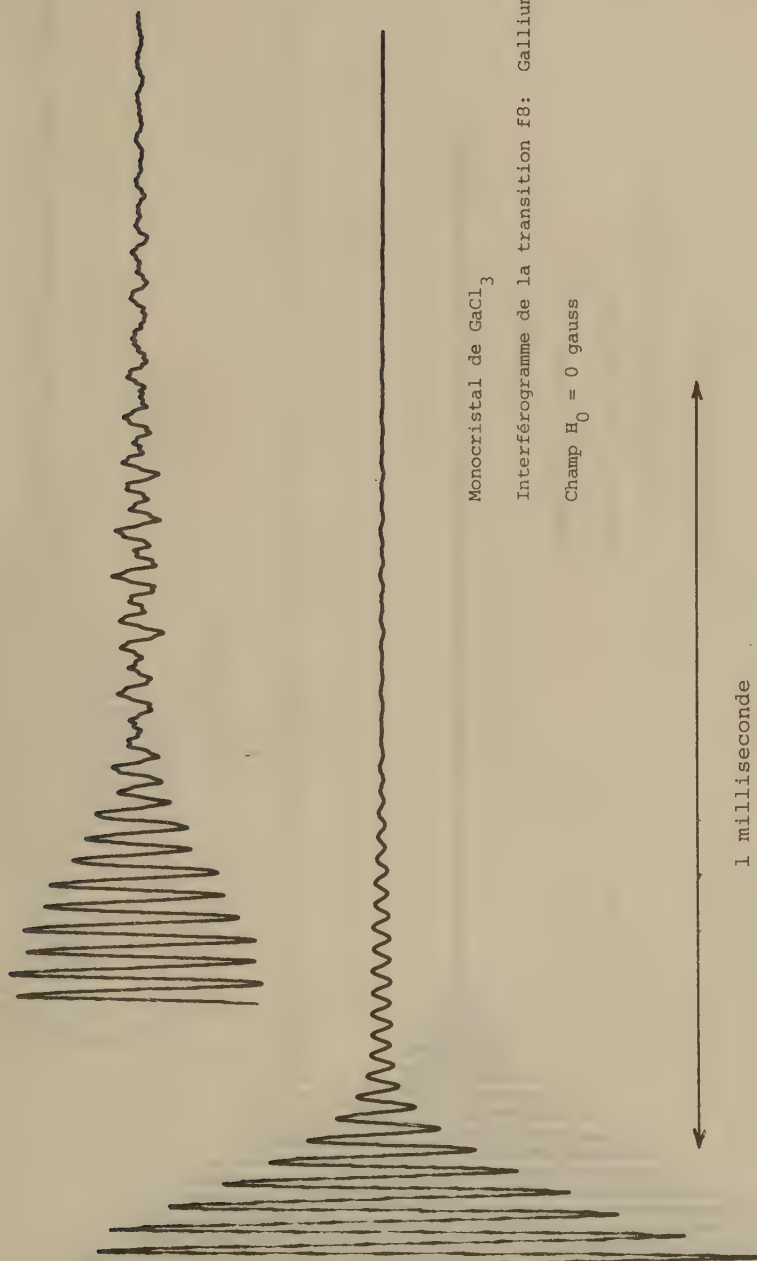
Le Tableau I présente, pour chaque transition détectée ou supposée, l'assignation géométrique, la fréquence, l'intensité relative par rapport aux autres composantes du même multiplet, la largeur apparente  $L_A$  du multiplet, le nombre de balayages NBAL effectués pour la mesure et le type apparent de l'interférogramme (s = simple, c = compliqué).

A titre d'exemple, les figures 2, 3, 4 et 5 représentent les interférogrammes des transitions f8 (69Ga), f6 (35Cl(2,2')), f7 (35Cl(3,3')) et f5 (71Ga), les figures 6 et 7 représentent les raies naturelles des transitions f8 et f7 et les figures 8 et 9 représentent les raies dont la résolution a été augmentée pour les transitions f6 et f5. Une détermination définitive concernant le nombre de composantes des multiplets, ainsi que leurs formes, leurs largeurs et leurs intensités relatives sera effectuée dans un travail ultérieur en utilisant les programmes FORTRAN, FIDFIT et RAIFIT.

| Transition | Noyau       | (KHz)     | Intensités | $L_A$ (KHz) | NBAL.   | INTERF. |
|------------|-------------|-----------|------------|-------------|---------|---------|
| f1         | 37Cl (1,1') | 11589,14  |            | 0.88        | 108000  | S       |
| f2         | 35Cl (1,1') | 14704.59  |            | 1.15        | 54000   | S       |
| f3-1       | 37Cl (2,2') | — *       | —          |             |         |         |
| f3-2       | "           | 15067.65  | 4          |             |         |         |
| f3-3       | "           | 15068.23  | 10         | 0.989       | 1197300 | C       |
| f3-4       | "           | 15068.82  | 4.5        |             |         |         |
| f3-5       | "           | — *       | —          |             |         |         |
| f4-1       | 37Cl (3,3') | — *       | 0.9        |             |         |         |
| f4-2       | "           | 15982.95  | 5          |             |         |         |
| f4-3       | "           | 15983.40  | 10         | 1.04        | 460000  | C       |
| f4-4       | "           | 15983.87  | 5.5        |             |         |         |
| f4-5       | "           | — *       | 0.9        |             |         |         |
| f5-1       | 71Ga        | — *       | —          |             |         |         |
| f5-2       | "           | 18329.42  | 5          | 3.51        | 146100  | C       |
| f5-3       | "           | 18328.15  | 10         |             |         |         |
| f5-4       | "           | — *       | —          |             |         |         |
| f6-1       | 35Cl (2,2') | 19118.32* | 1          |             |         |         |
| f6-2       | "           | 19119.15  | 5.7        |             |         |         |
| f6-3       | "           | 19119.79  | 10         | 1.32        | 234300  | C       |
| f6-4       | "           | 19120.37  | 5.6        |             |         |         |
| f6-5       | "           | 19121.15  | 1.2        |             |         |         |
| f7-1       | 35Cl (3,3') | 20279.61* | 1.9        |             |         |         |
| f7-2       | "           | 20280.43  | 6.1        |             |         |         |
| f7-3       | "           | 20281.04  | 10         | 1.31        | 141600  | C       |
| f7-4       | "           | 20281.61  | 8.4        |             |         |         |
| f7-5       | "           | 20282.38* | 2.5        |             |         |         |
| f8-1       | 69Ga        | 29083.09  | 8.7        |             |         |         |
| f8-2       | "           | 29083.67  | 10         | 3.84        | 99900   | C       |
| f8-3       | "           | 29085.92  | 6.8        |             |         |         |
| f8-4       | "           | 29087.48  | 1.8        |             |         |         |

TABEAU I

FIGURE 2



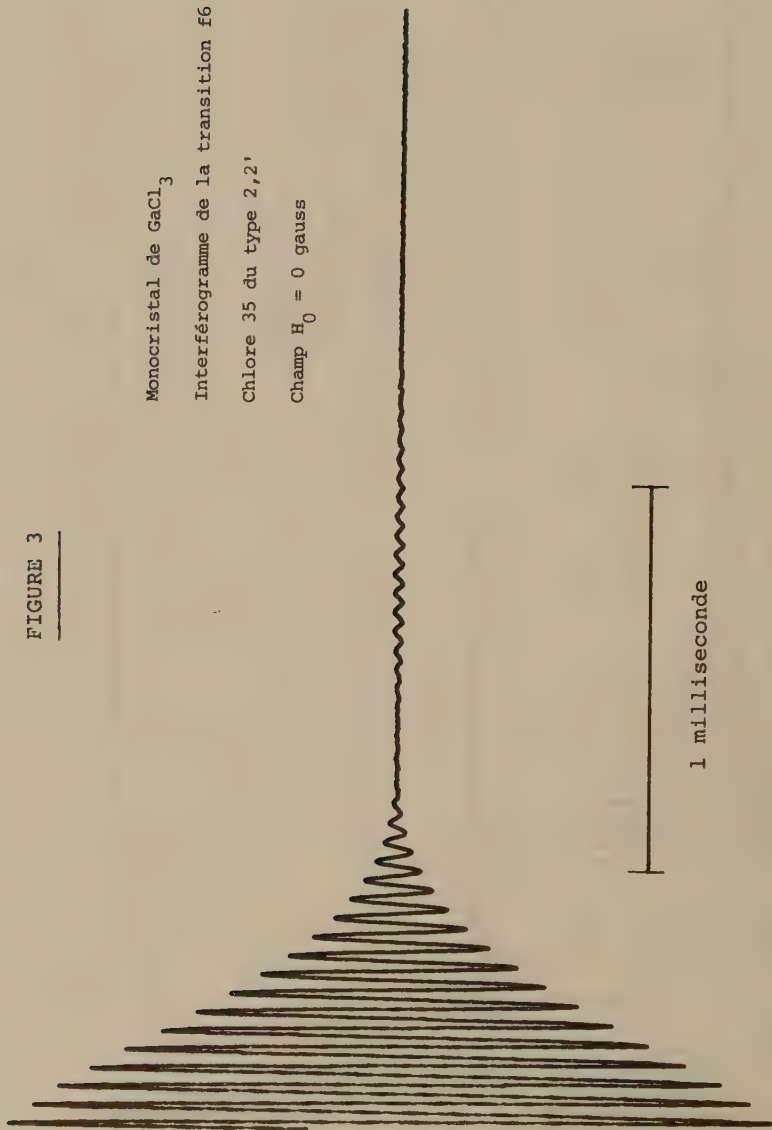
Monocristal de  $\text{GaCl}_3$

Interférogramme de la transition  $f_8$ : Gallium 69

Champ  $H_0 = 0$  gauss

FIGURE 3

Monocristal de  $\text{GaCl}_3$   
Interférogramme de la transition f6  
Chlore 35 du type 2,2'  
Champ  $H_0 = 0$  gauss



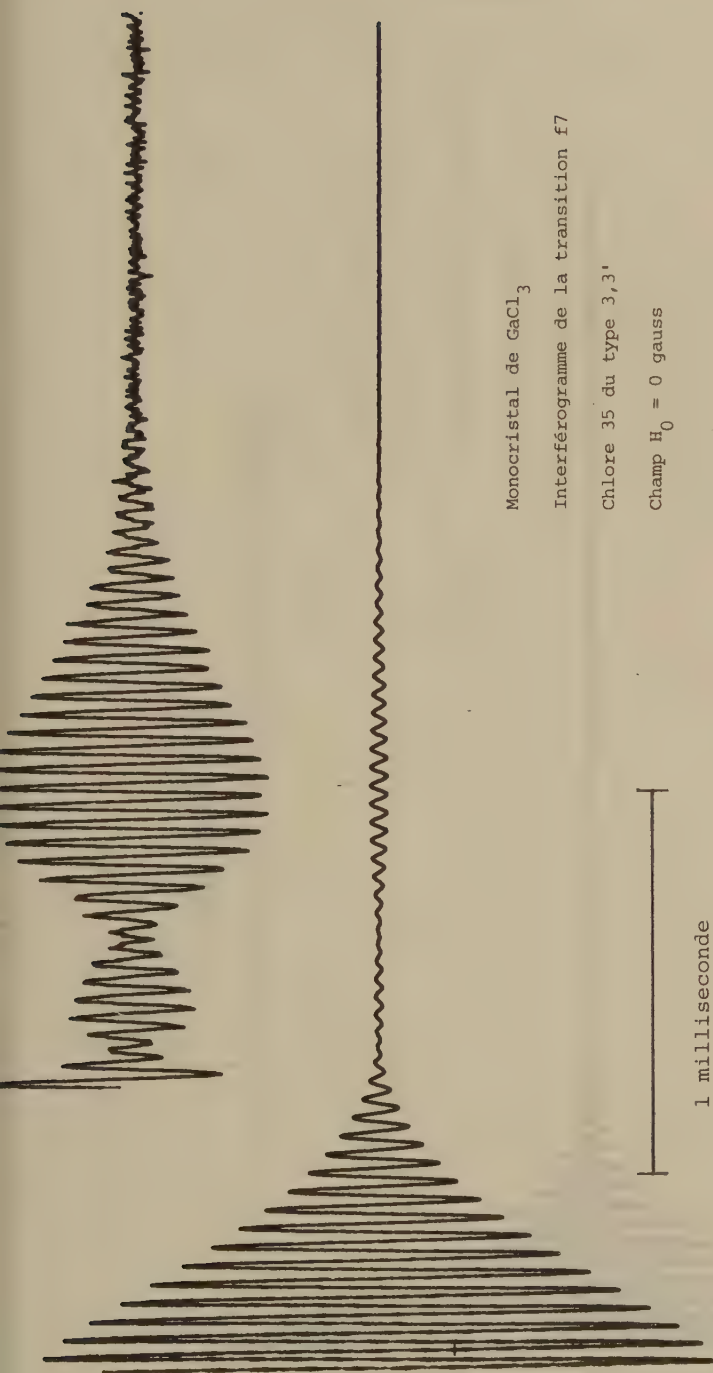


FIGURE 4

FIGURE 5

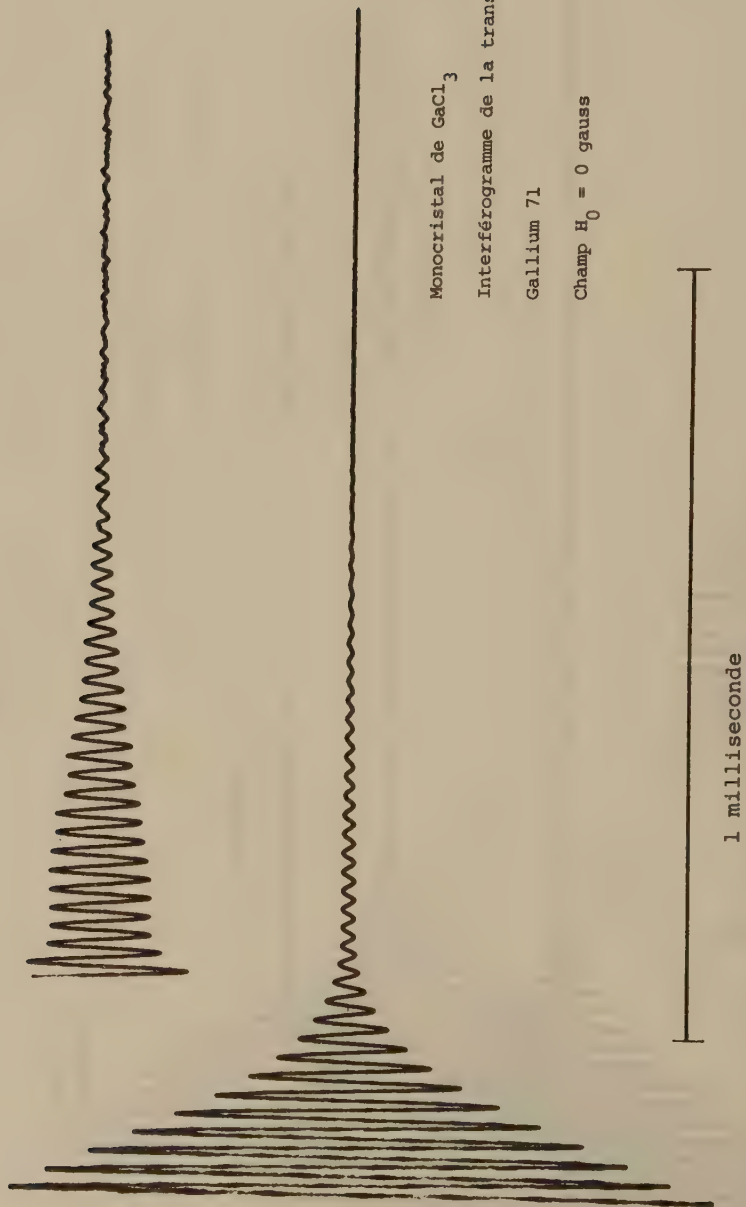




FIGURE 6

Monocrystal de  $\text{GaCl}_3$

TF(interférogramme) de la transition  $f_8$

Gallium 69

Champ  $H_0 = 0$  gauss

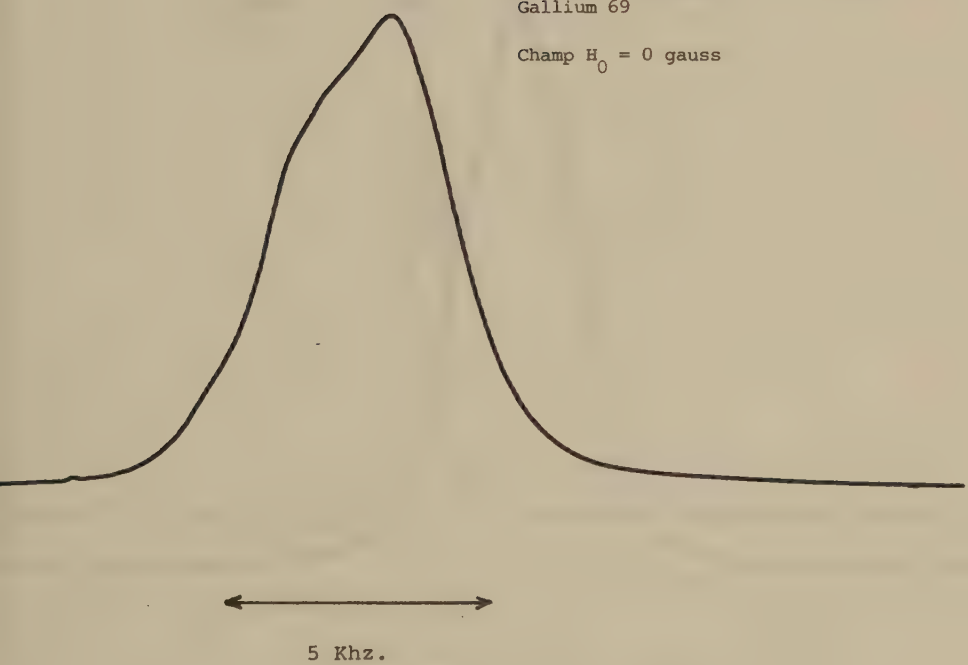


FIGURE 7

Monocristal de  $\text{GaCl}_3$

TF(interférogramme) de la transition  $f_7$

Chlore 35 du type 3,3'

Champ  $H_0 = 0$  gauss

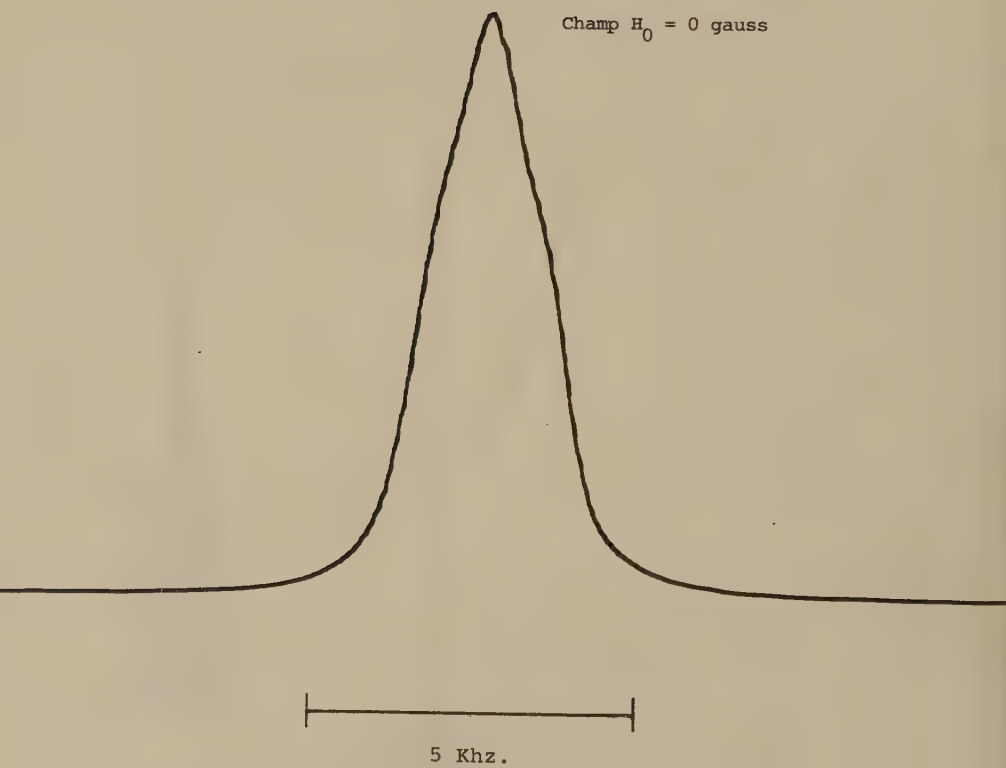


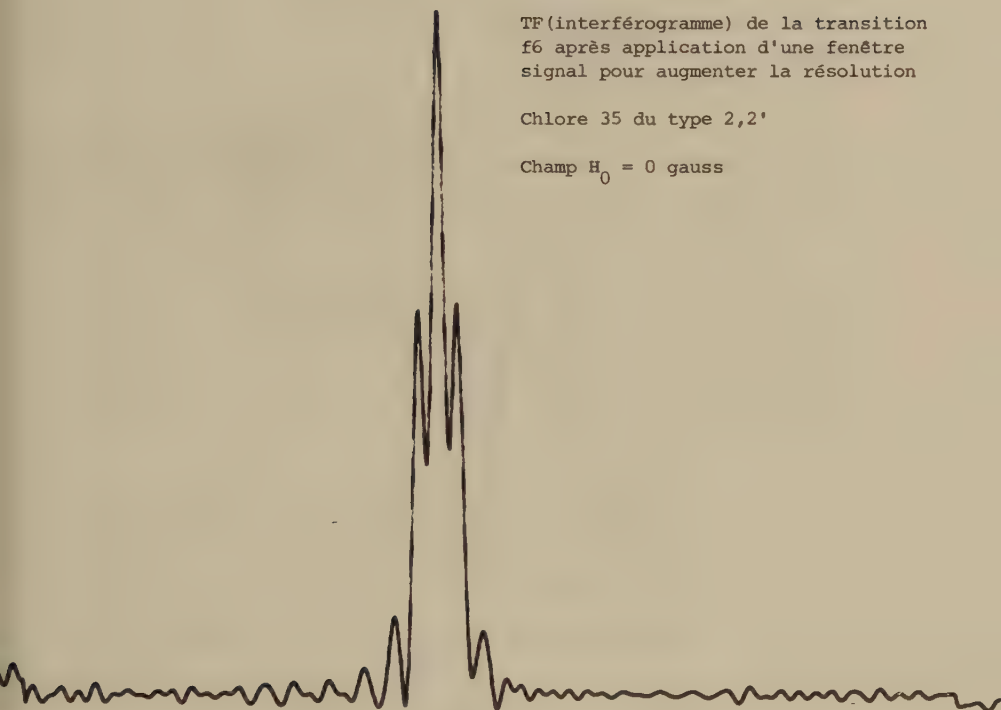
FIGURE 8

Monocristal de  $\text{GaCl}_3$

TF(interférogramme) de la transition  
f6 après application d'une fenêtre  
signal pour augmenter la résolution

Chlore 35 du type 2,2'

Champ  $H_0 = 0$  gauss



5 KHz.

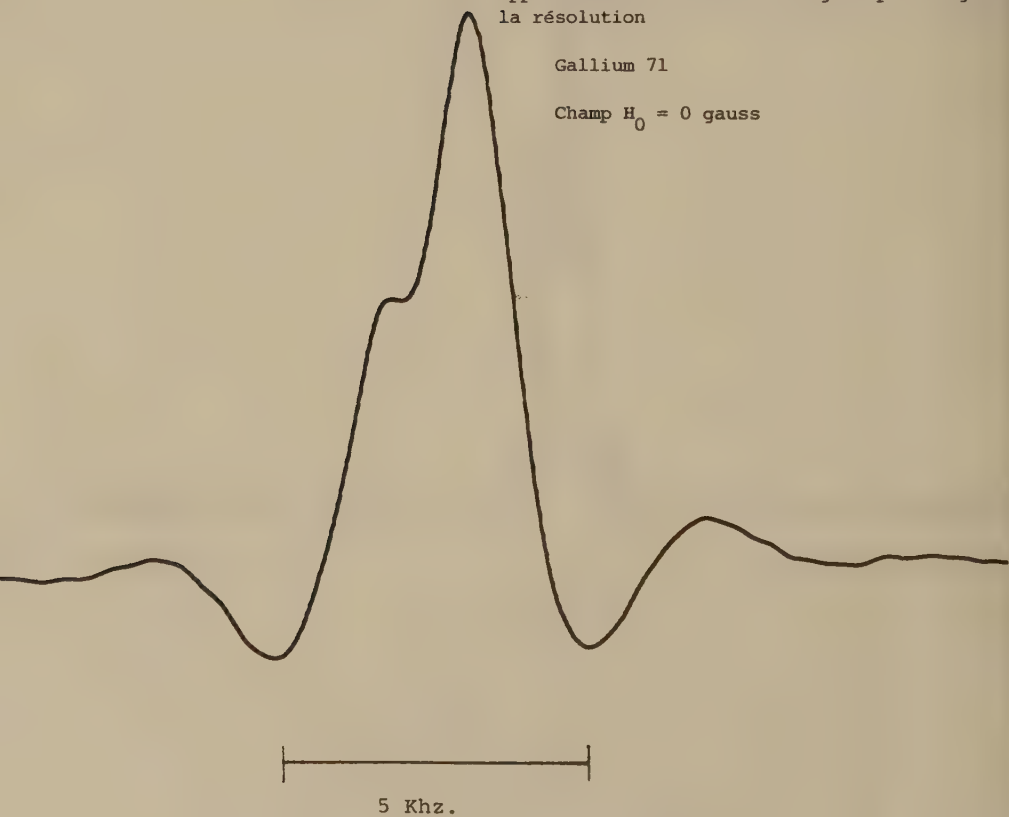
FIGURE 9

Monocristal de  $\text{GaCl}_3$

TF(interférogramme) de la transition f5 après  
application d'une fenêtre signal pour augmenter  
la résolution

Gallium 71

Champ  $H_0 = 0$  gauss



## XII - 5 ETUDE RQN ZEEMAN DU MONOCRISTAL

L'étude du RQN pure du monocristal est certes fort instructive en ce qui concerne les structures fines, mais ne fournit à leur sujet qu'une information partielle. L'investigation spatiale au moyen d'un champ magnétique permet de révéler complètement l'anisotropie de la structure fine; de plus, les premiers essais RQN Zeeman que nous avons effectués ont montré que l'application du champ magnétique clarifie la structure fine des raies des chlorures, au point de la révéler complètement, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer le moindre filtrage numérique. De plus, les transitions f1 et f2 qui ne révèlent pas de structure fine en absence de champ, présentent dans cette étude Zeeman, un triplet pour f2 ( $^{35}\text{Cl}$ ) et un quadruplet pour f1 ( $^{37}\text{Cl}$ ). Ainsi, dans l'étude Zeeman, l'amincissement observé des raies, en passant de l'isotope  $^{35}\text{Cl}$  à l'isotope  $^{37}\text{Cl}$ , est suffisant en ce qui concerne les transitions f1 et f2 pour révéler une composante supplémentaire (et ceci sans filtrage numérique).

Nous avons entrepris l'étude RQN Zeeman systématique et complète de toutes les transitions (huit) du monocristal à la température de  $21.3^{\circ}\text{C}$ . Etant donné que :

- la structure approchée du cristal est connue,
- tous les noyaux possèdent un moment quadripolaire (donc un EFGT mesurable),

la détermination complète des orientations relatives des EFGT de chaque noyau ne nécessite l'étude Zeeman que selon un seul axe de rotation. Les conditions expérimentales sont similaires à celles utilisées pour  $\text{SbCl}_3$ . L'expérience Zeeman est effectuée par pilotage automatique du système goniométrique, au moyen du programme ASSEMBLEUR VARPAR, la rotation de la bobine de Helmholtz se fait sur  $180^{\circ}$  par pas de 4 degrés et pour chaque orientation le nombre de balayages ( $2.10^4$  à  $1.5.10^5$  suivant les fréquences ou les orientations)

représentent 3 à 8 fois la capacité maximum des mémoires de l'averager "NICOLET 1077". Cette augmentation des performances de l'averager, indispensable pour révéler les structures fines des raies en présence d'un champ magnétique, est possible grâce à la routine ASSEMBLEUR PLUFID intégrée dans VARPAR. Une fois l'expérience terminée, les interférogrammes stockés sur DECTapes sont traités par la série des programmes AUTRAT-AUTPAP-DISNOV-CONVER-FFTAUT.

Les spectres résultant de ces calculs sont restitués par le dessin de leur module et une impression des positions et intensités. A titre d'exemple, les figures 10 à 12 donnent les spectres obtenus correspondant à trois positions angulaires différentes pour les chlores 35 du type 1 et 1' (transition f2). Ces trois dessins illustrent clairement la manière avec laquelle la structure fine des raies RQN Zeeman évolue en fonction du champ magnétique permanent  $H_0$ . Les figures 13 à 17 illustrent le même phénomène pour les chlores 35 du type 3 et 3'.

Les fréquences sont relevées et reportées en fonction de l'angle de rotation  $\alpha_x$ . Les figures 18 à 23 représentent les lignes de raies Zeeman pour les transitions f1 à f4, f6 et f7 respectivement, pour chacune de ces transitions, on remarque qu'il n'y a qu'un EFGT, mais que les quatre raies Zeeman  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$  sont en fait chacune un triplet, à l'exception de la transition f1 où chaque raie est un quadruplet. Ces structures fines apparaissent très clairement sur les spectres sans qu'il soit nécessaire d'augmenter la résolution par filtrage numérique. Les transitions f5 et f8 des galliums 71 et 69 font exception à cette règle et nous n'avons dans un premier temps reporté que les raies singulets  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta'$  apparentes sur les spectres Zeeman.

L'interprétation des multiplets par des effets isotopiques nous conduit à affirmer qu'ils doivent exister en absence de champ magnétique permanent, ce que nous avons confirmé précédemment. Il en résulte qu'à chaque composante des multiplets doit être attribué un tenseur d'interaction

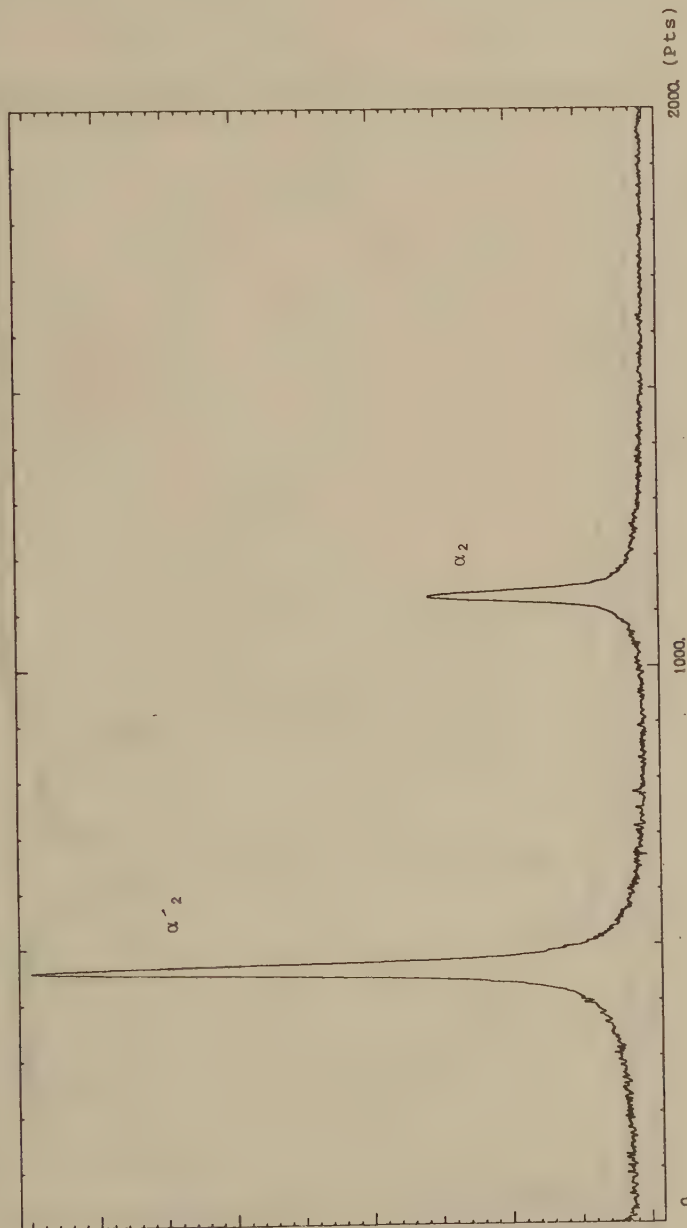
$f_0 = 14704.6 \text{ KHz.}$

Fréquence d'excitation = 14725 KHz

ANGLE ALPHA = 15.48 degrés

Spectre RQN Zeeman de  $\text{GaCl}_3$

Transition  $f_2$ , Chlore 35 ( $1,1'$ )



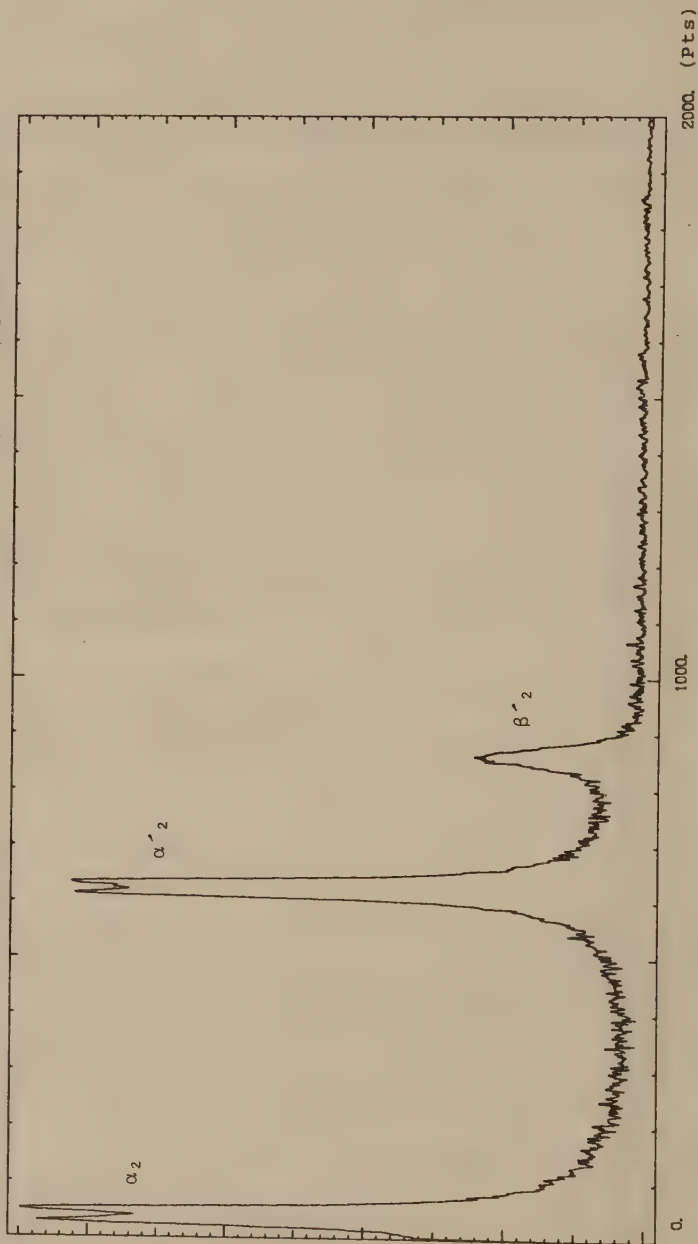
61.035 Hz/pt



FIGURE 11

Spectre RQN Zeeman de  $\text{GaCl}_3$  Fréquence d'excitation = 14725 Khz  $f_0 = 14704.6 \text{ Khz}$

Transition f2, Chlore 35 (1,1') ANGLE ALPHA = 114.52 degrés



61.035 Hz/pt

FIGURE 12

Spectre RQN Zeeman de  $\text{GaCl}_3$  Fréquence d'excitation = 14725 KHz  $f_0 = 14704.6$  KHz

Transition  $f_2$ , Chlore 35 (1,1') ANGLE ALPHA = 131.94 degrés

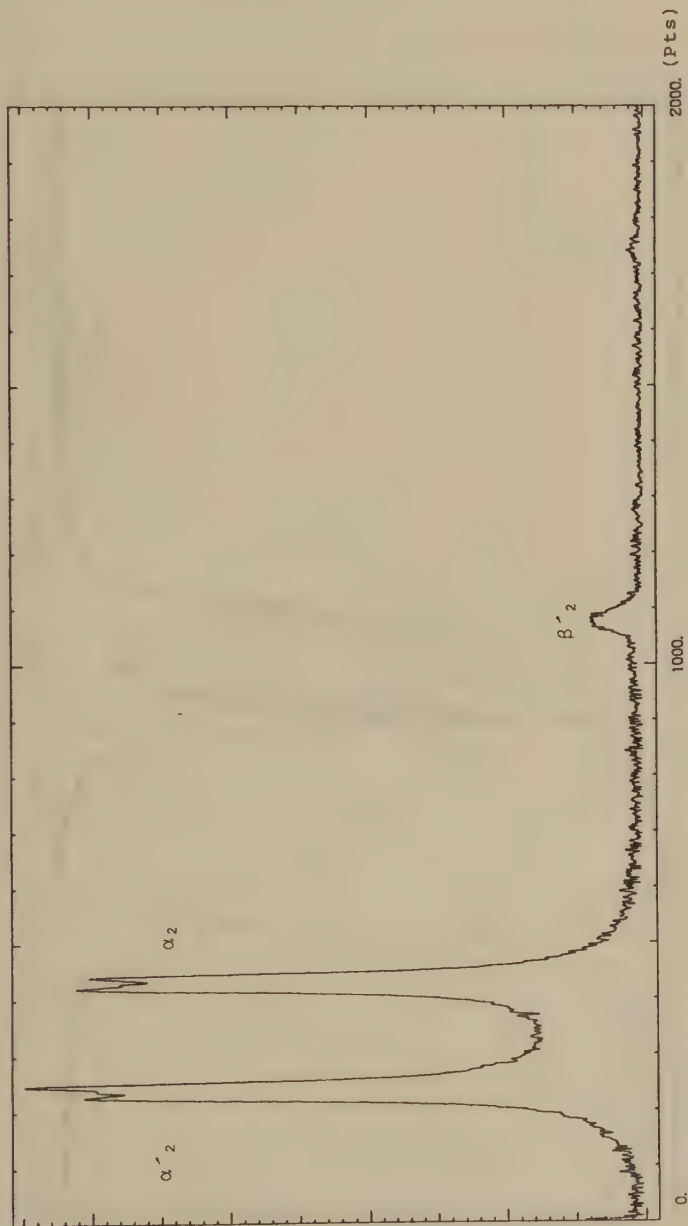


FIGURE 13

Spectre RQN Zeeman de  $\text{GaCl}_3$       Fréquence d'excitation = 20341 Khz       $f_0 \approx 20281$  Khz  
 Transition  $f7$ , Chlore 35 (3,3')      ANGLE ALPHA = 30.82 degrés

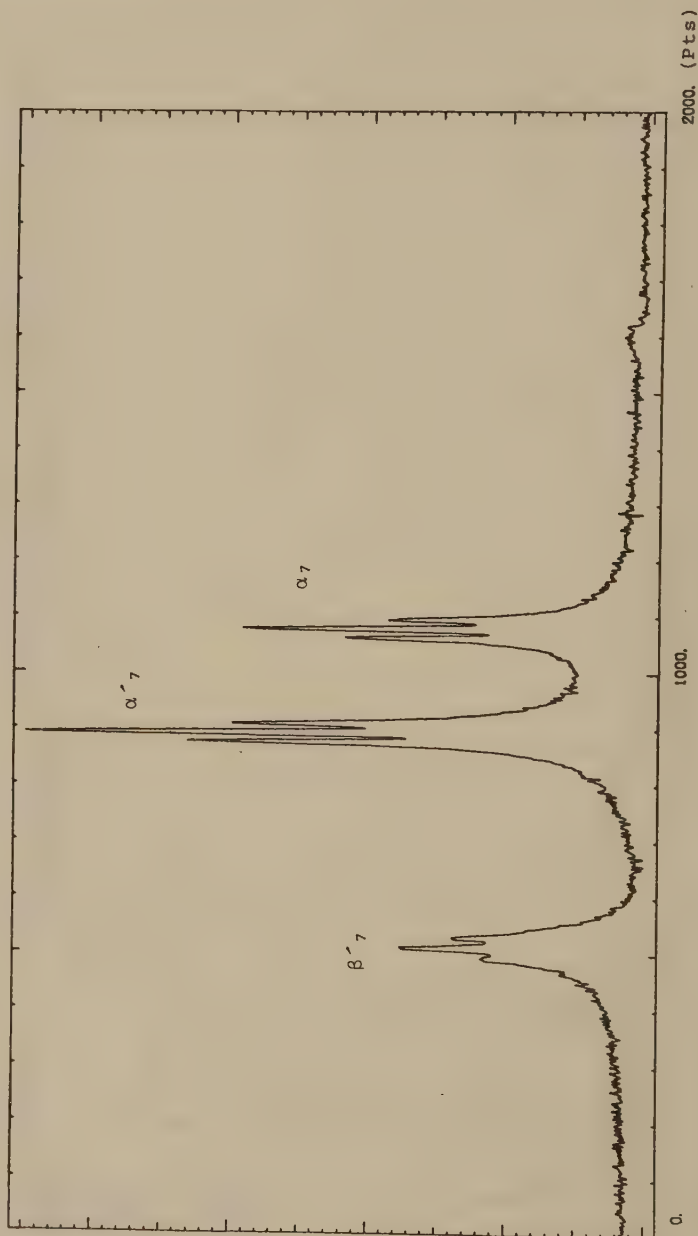
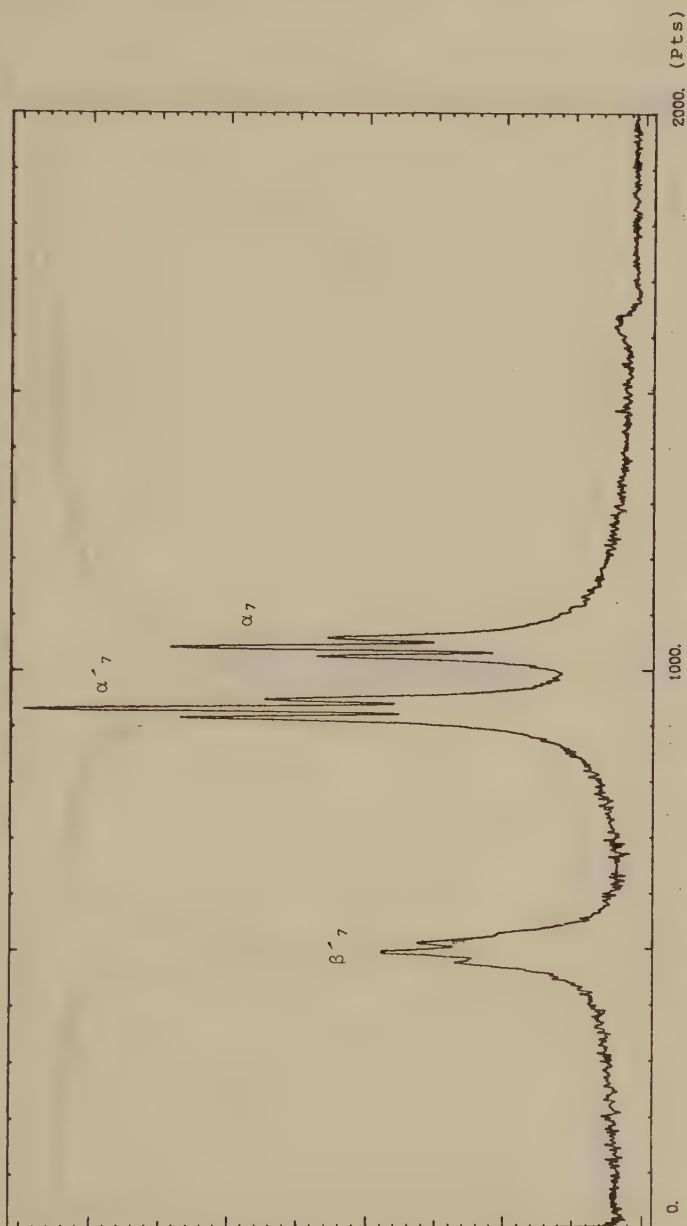


FIGURE 14

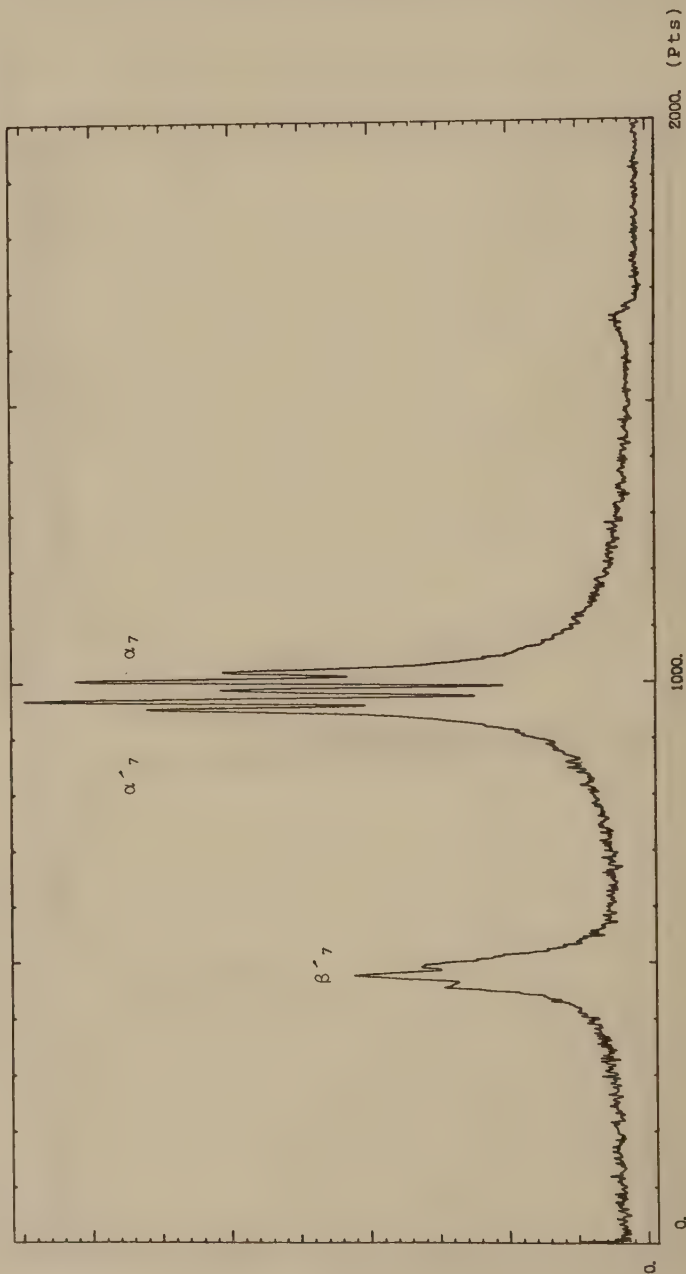
Spectre RQN Zeeman de  $\text{GaCl}_3$  Fréquence d'excitation = 20341 Khz  $f_0 = 20281 \text{ Khz}$

Transition  $f7$ , Chlore 35 (3,3') ANGLE ALPHA = 32.76 degrés



61.035 Hz/pt

Spectre RQN Zeeman de  $\text{GaCl}_3$       Fréquence d'excitation = 20341 KHz       $f_0 = 20281$  KHz  
 Transition  $f7$ , Chlore 35 (3,3')      ANGLE ALPHA = 34.69 degrés



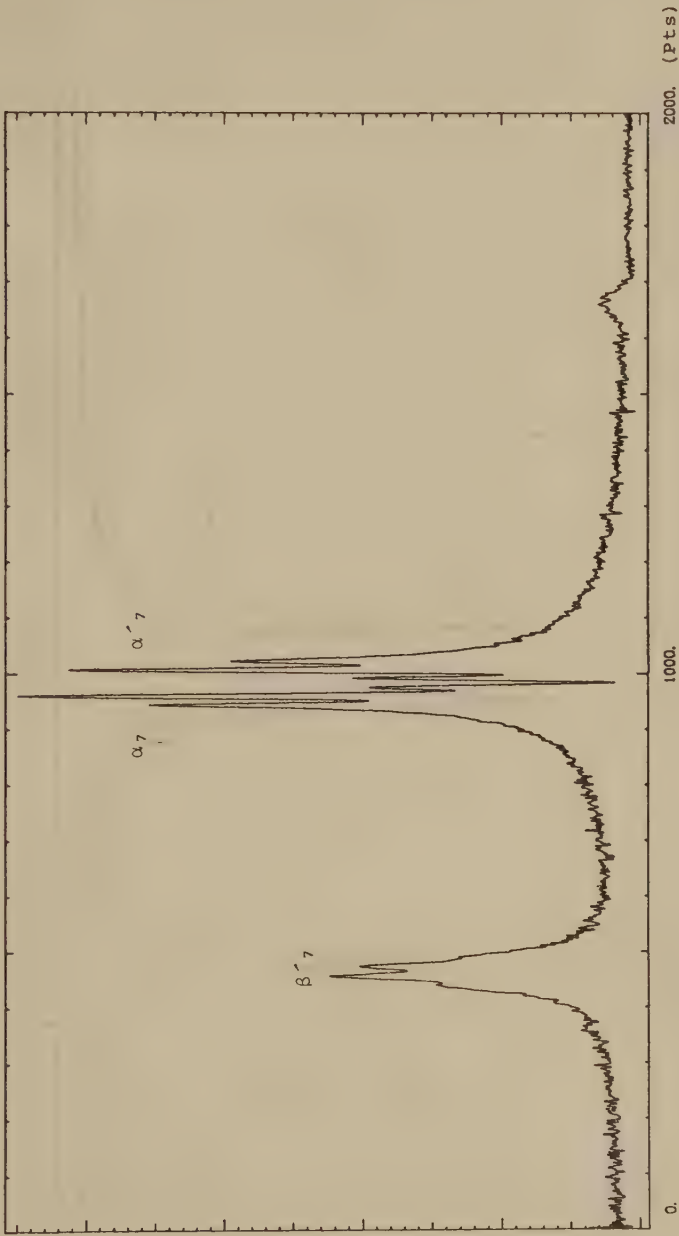
61.035 Hz/pt

FIGURE 15

FIGURE 16

Spectre RQN Zeeman de  $\text{GaCl}_3$  Fréquence d'excitation = 20341 Khz  $f_0 = 20281 \text{ Khz}$

Transition  $f_7$ , Chlore 35 (3,3') ANGLE ALPHA = 36.62 degrés



61.035 Hz/pt

Spectre RQN Zeeman de  $\text{GaCl}_3$       Fréquence d'excitation = 20341 Khz       $f_0 = 20281 \text{ Khz}$   
Transition  $f_7$ , Chlore 35 (3,3')      ANGLE ALPHA = 38.56 degrés

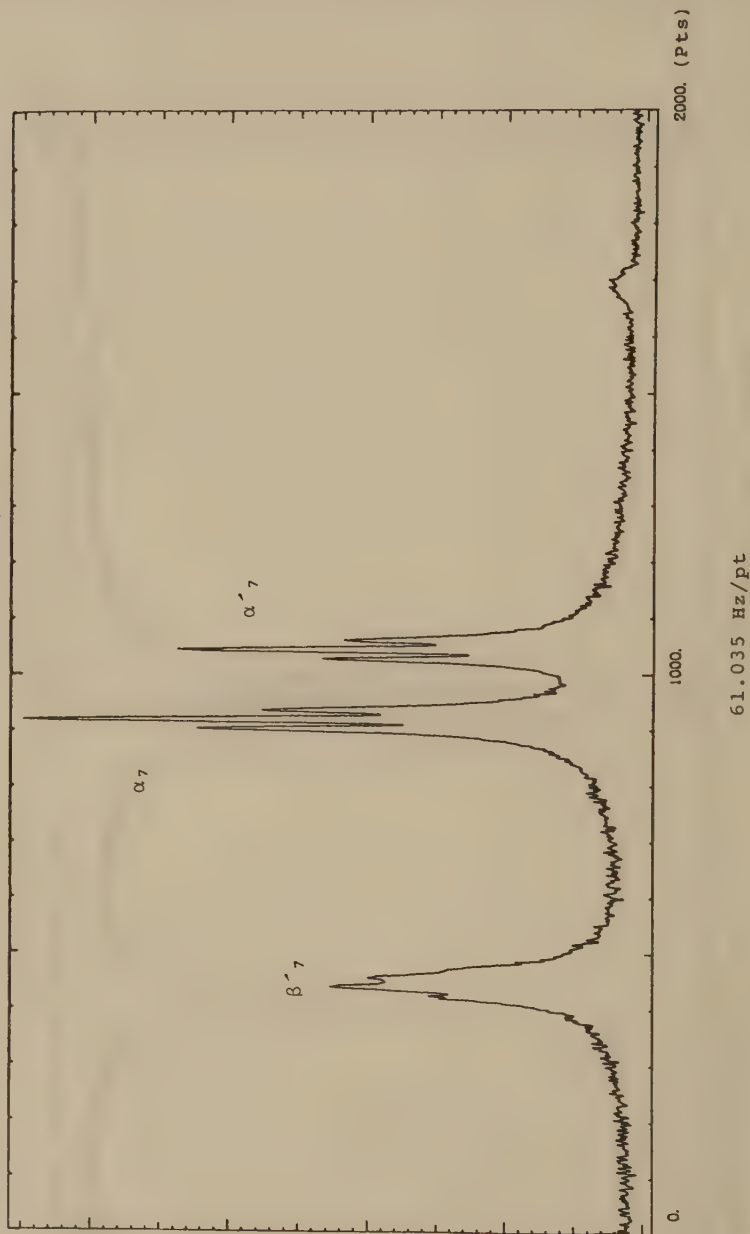


FIGURE 17



Fréquence (pts)

Fréquence d'excitation = 11605 KHz.

61.035 Hz/pt

Champ Zeeman = 122.72 Gauss.

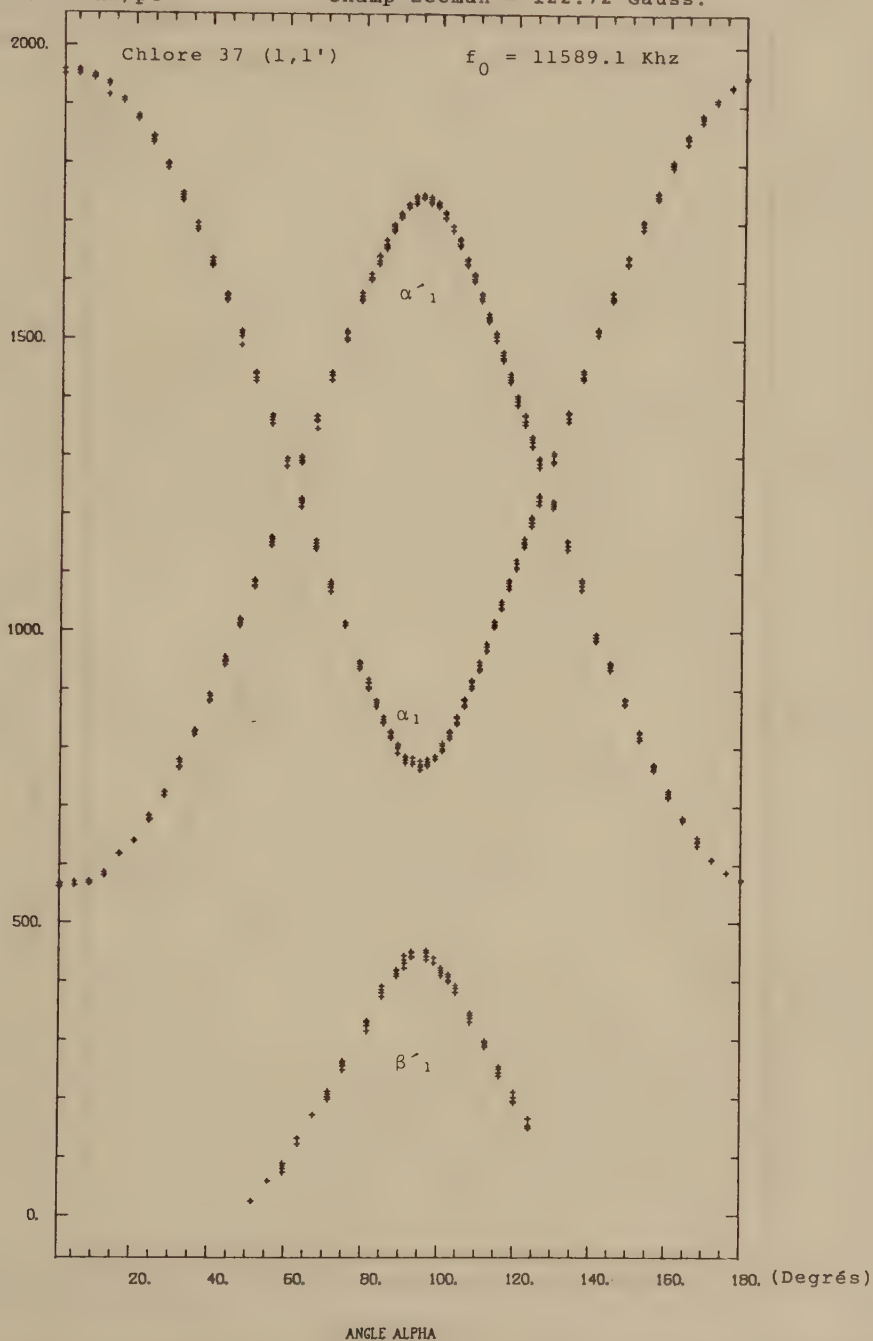


FIGURE 18

Evolution angulaire des lignes de raies RQN Zeeman f2

Fréquence (pts)

Fréquence d'excitation = 14725 khz.

61.035 Hz/pt

Champ Zeeman = 122.72 Gauss

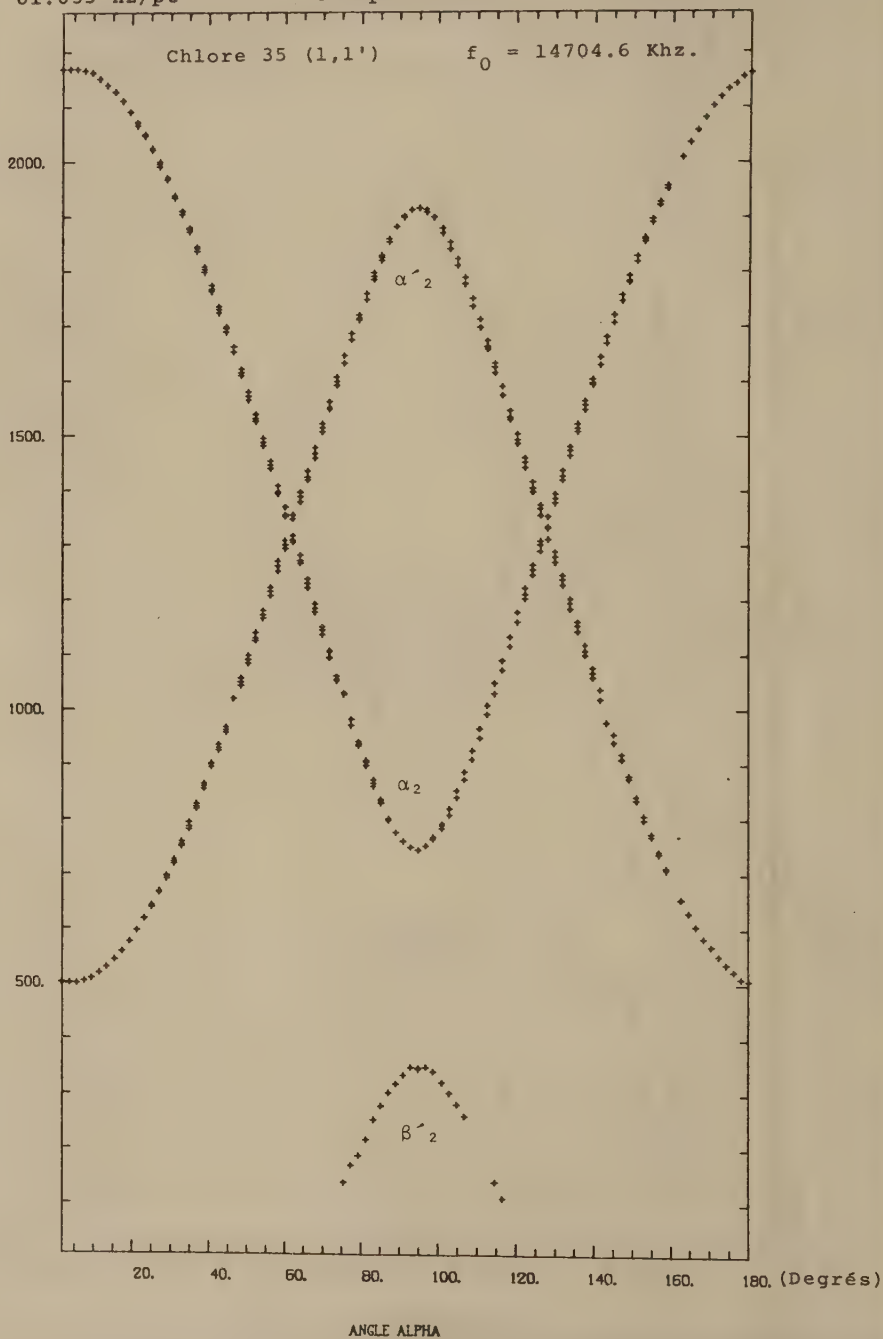


FIGURE 19

Evolution angulaire des lignes de raies RQN Zeeman f3

Fréquence (pts)

Fréquence d'excitation = 15050 Khz.

61.035 Hz/pt

Champ Zeeman = 122.72 Gauss.

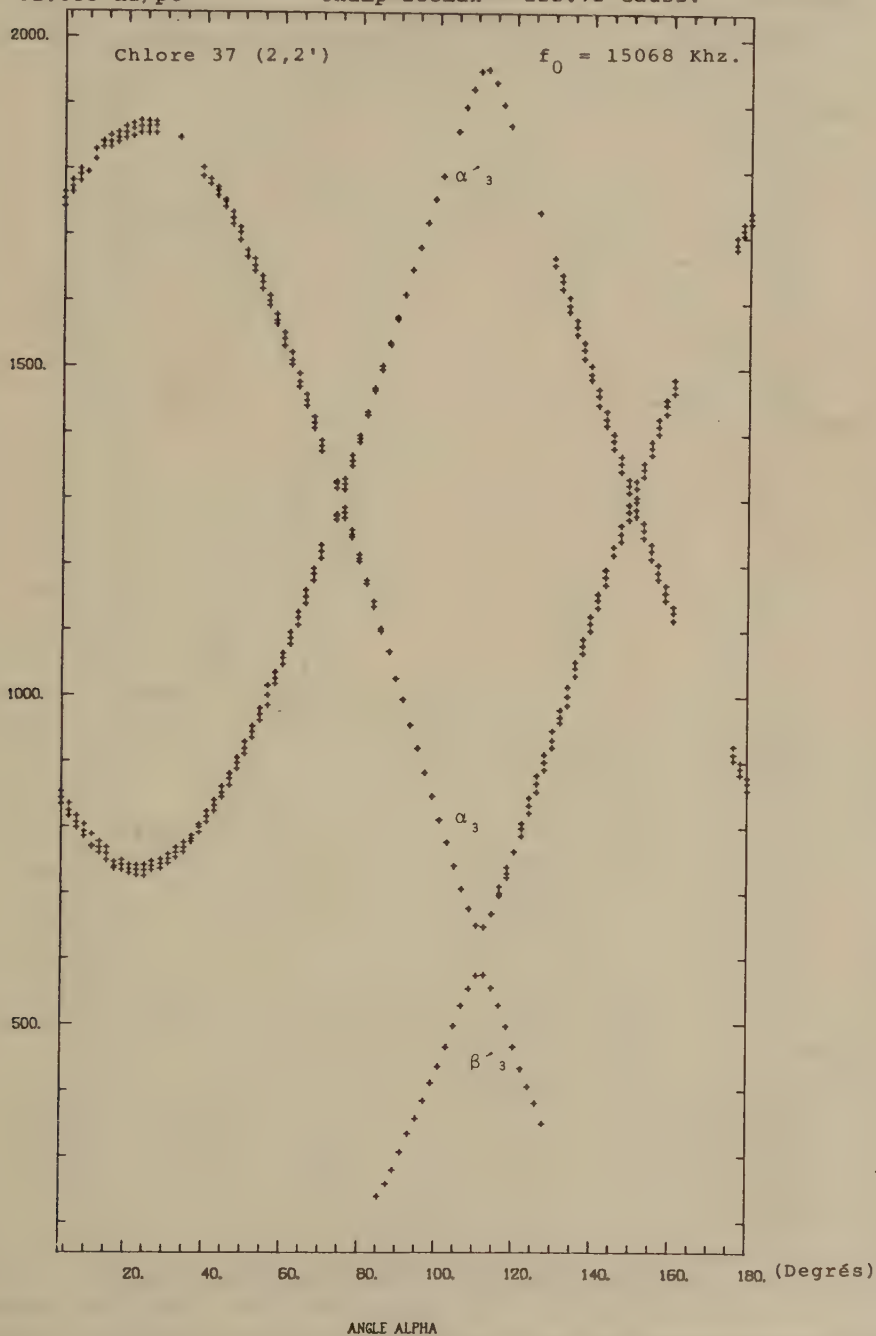


FIGURE 20

Evolution angulaire des lignes de raies RQN Zeeman f4

Fréquence (pts) Fréquence d'excitation = 15964 Khz.  
 61.035 Hz/pt Champ Zeeman = 122.72 Gauss.

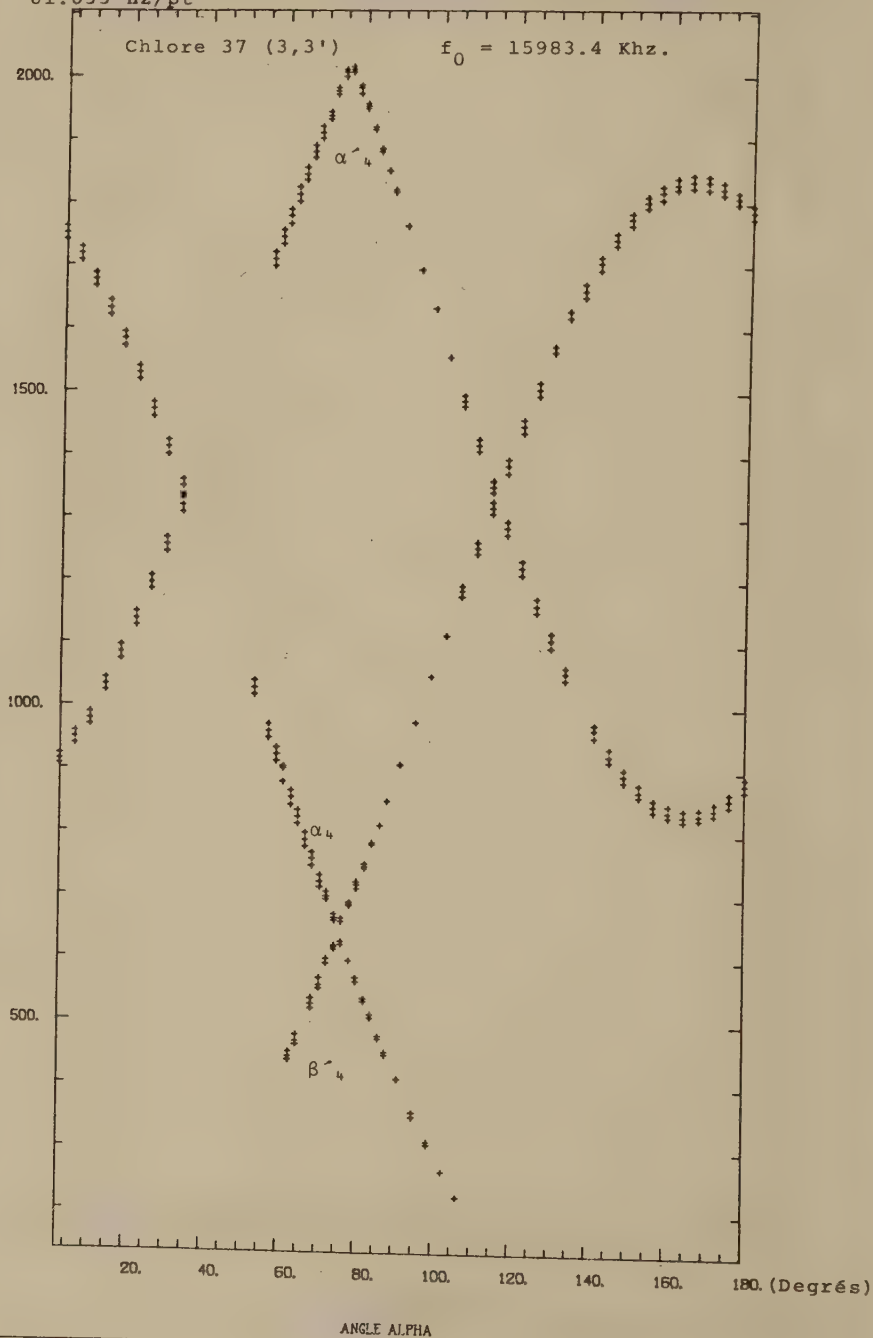


FIGURE 21

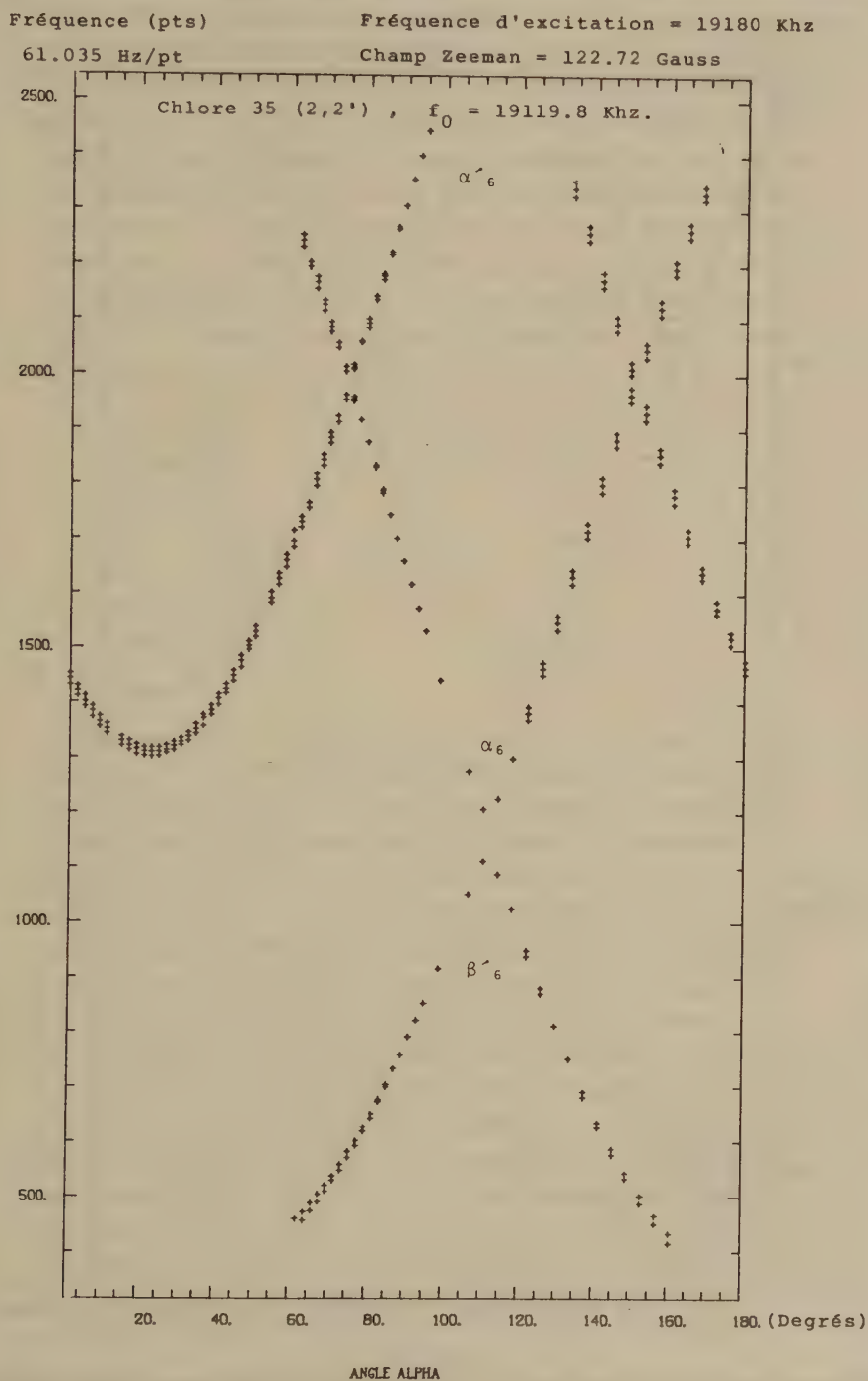


FIGURE 22

Fréquence (pts)

Fréquence d'excitation = 20341 Khz.

61.035 Hz/pt

Champ Zeeman = 122.72 Gauss.

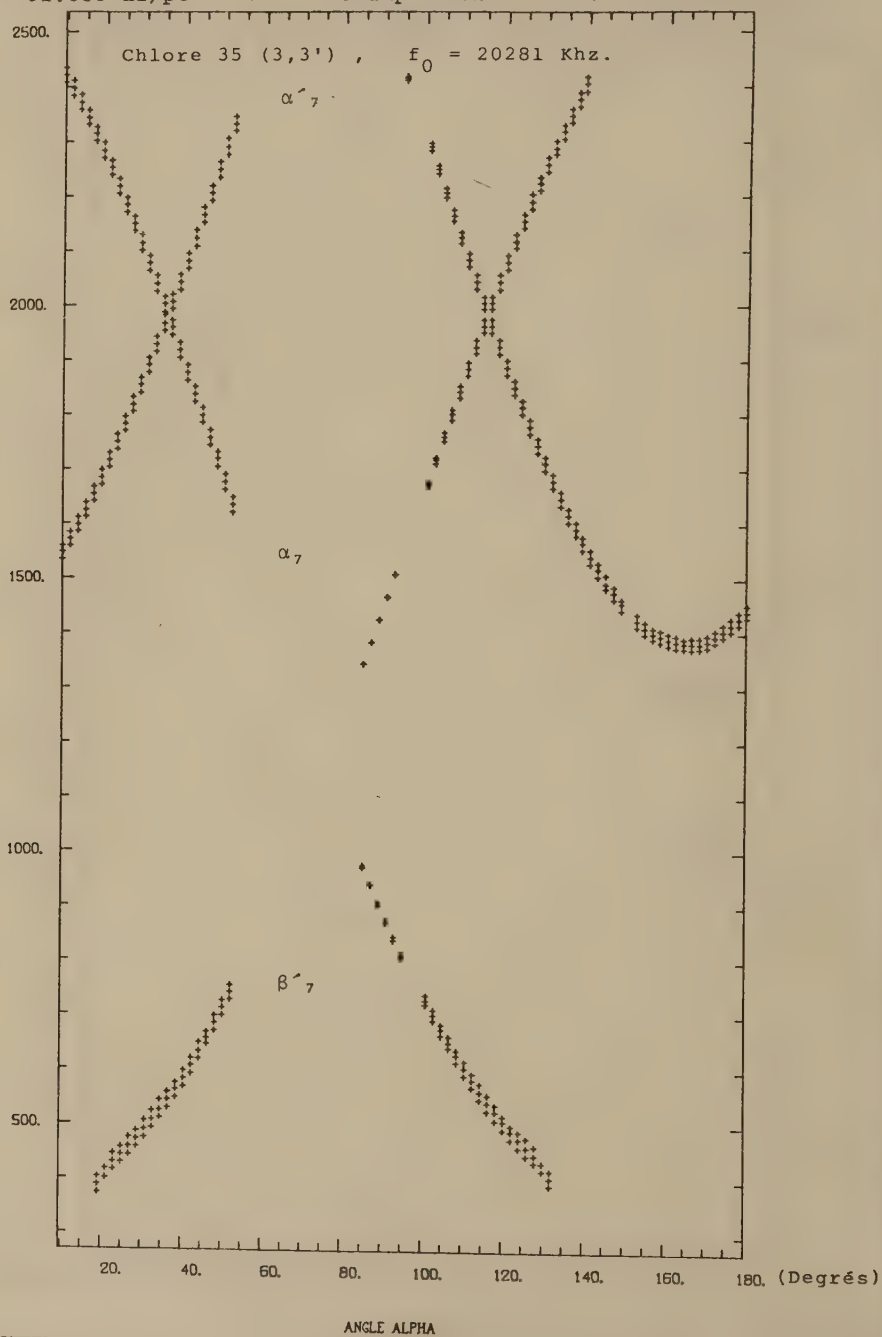


FIGURE 23

quadripolaire légèrement différent des autres. Le fait que l'évolution angulaire des spectres Zeeman révèle une faible anisotropie, doit être interprété en terme de déplacement angulaire des liaisons chimiques. La détermination précise des paramètres d'asymétrie et des orientations relatives des EFGT est faite en utilisant le programme FORTRAN PLUFID. En notant  $\Sigma_p$  l'EFGT correspondant à un quadruplet Zeeman de lignes de raies  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$  non résolues et en notant  $\Sigma_{pIi}$  le  $i^{\text{ème}}$  EFGT résultant de la structure fine du même  $I^{\text{ème}}$  quadruplet Zeeman, il nous faut déterminer :

|        |                |                    |    |
|--------|----------------|--------------------|----|
| quatre | $\Sigma_{p1i}$ | pour la transition | f1 |
| trois  | $\Sigma_{p2i}$ | "                  | f2 |
| trois  | $\Sigma_{p3i}$ | "                  | f3 |
| trois  | $\Sigma_{p4i}$ | "                  | f4 |
| un     | $\Sigma_{p5i}$ | "                  | f5 |
| trois  | $\Sigma_{p6i}$ | "                  | f6 |
| trois  | $\Sigma_{p7i}$ | "                  | f7 |
| un     | $\Sigma_{p8i}$ | "                  | f8 |

Les valeurs de  $\eta$ ,  $e^2 Qq$ ,  $\theta_{xO}$ ,  $\phi_{xO}$ ,  $\alpha_{xO}$ , ainsi que les cosinus directeurs de  $Z_p$  dans le référentiel du laboratoire, sont obtenues en utilisant le programme ZEMRON (Tableau 2) pour chacun des  $2I \Sigma_{pI}$  énumérés ci-dessus. L'ajustement des fonctions théoriques aux valeurs expérimentales est illustré, à titre d'exemple, par les figures 28 et 31, pour les lignes de raies Zeeman simples des galliums 69 et 71 et par les figures 24 à 27, 29 et 30, pour chaque fois un  $\Sigma_{pIi}$  des transitions f1, f2, f3, f4, f6 et f7 respectivement. Sur chaque dessin, les valeurs expérimentales sont reliées par des points et les valeurs calculées par des symboles pointés. Une première appréciation du paramètre d'asymétrie peut être faite en mesurant la séparation fréquentielle minimum entre les raies  $\beta$  et  $\alpha'$  et/ou  $\beta'$  et  $\alpha$ . Les paramètres d'asymétrie que nous obtenons (Tableau 2) sont en accord avec la structure dimère  $Ga_2Cl_6$ , ils augmentent avec le nombre de liaisons dans lequel l'atome considéré est impliqué :



Fréquence (pts)

Fréquence d'excitation = 11605 KHz

61.035 Hz/pt

Champ Zeeman = 122.72 Gauss.

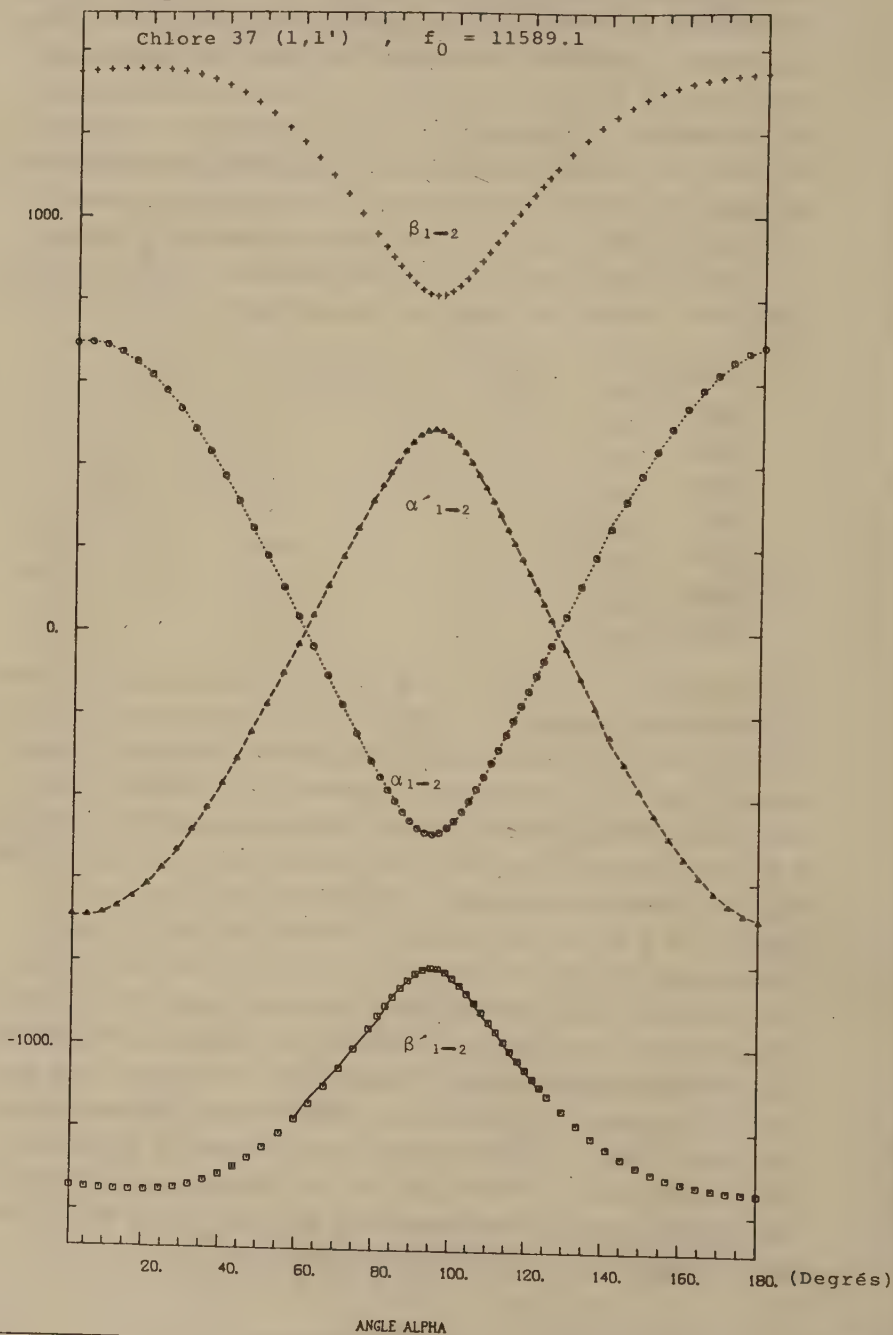


FIGURE 24

Ajustement par moindre carré aux lignes de raies RQN Zeeman f2-3

Fréquence (pts)

Fréquence d'excitation = 14725 KHz

61.035 Hz/pt

Champ Zeeman = 122.72 Gauss.

Chlore 35 (1,1') ,  $f_0 = 14704.6$  KHz.

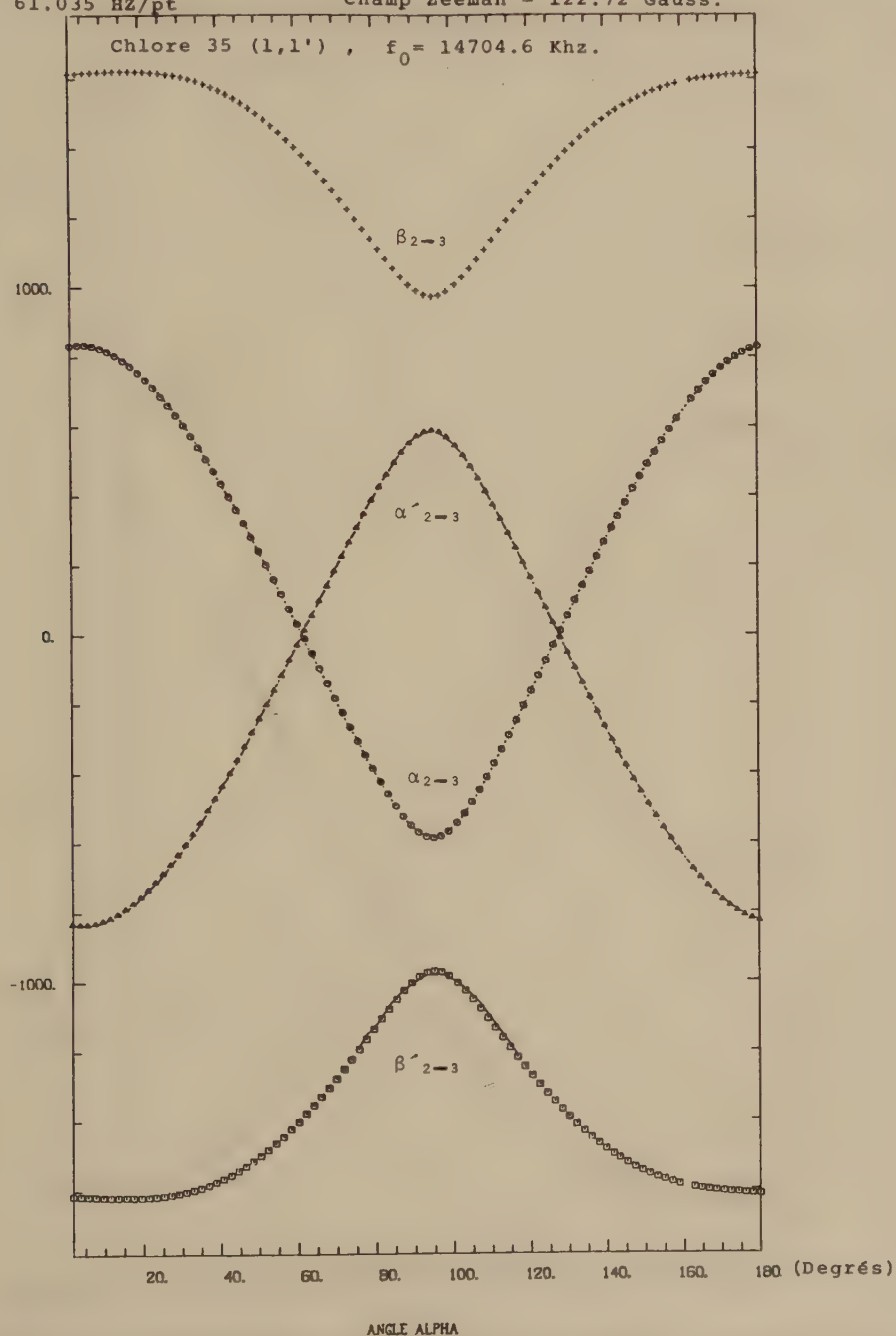


FIGURE 25

Ajustement par moindre carré aux lignes de raies RQN Zeeman f3-3

Fréquence (pts)

Fréquence d'excitation = 15050 Khz

61.035 hz/pt

Champ Zeeman = 122.72 Gauss.

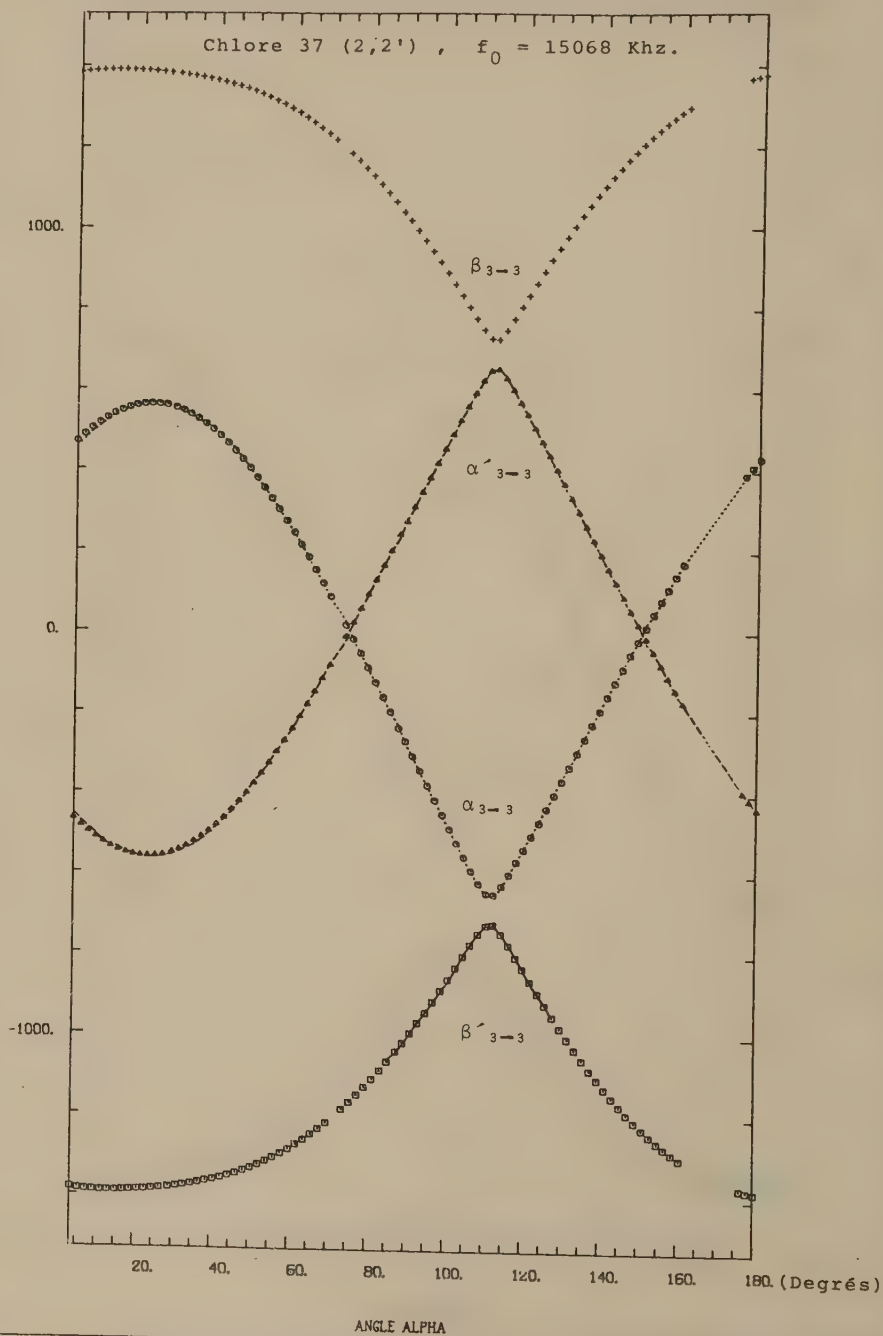


FIGURE 26

Fréquence (pts)

Fréquence d'excitation = 15964 khz

61.035 Hz/pt

Champ Zeeman = 122.72 Gauss

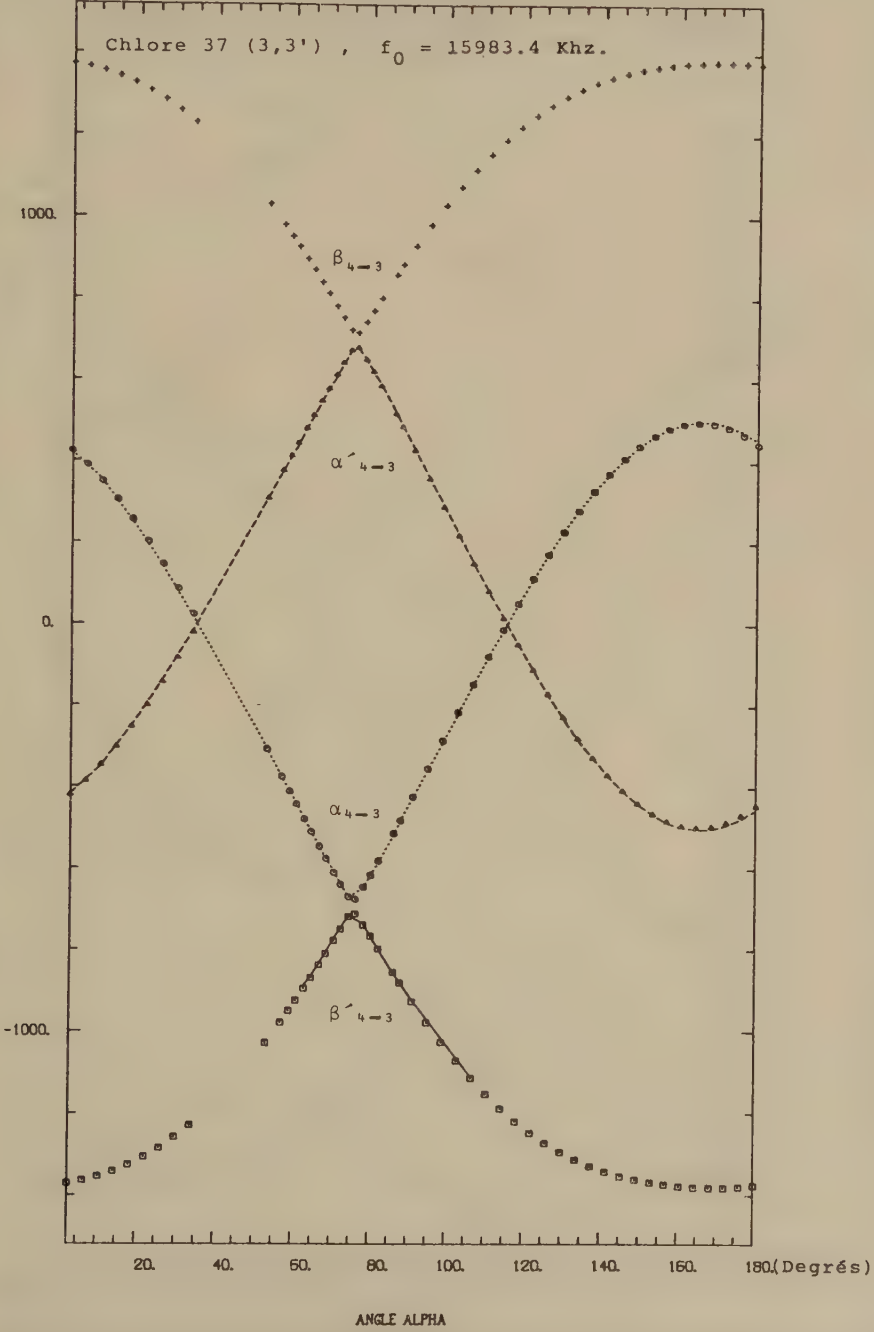


FIGURE 27

Ajustement par moindre carré aux lignes de raies RQN Zeeman f5-3

Fréquence (pts)

Fréquence d'excitation = 18410 Khz.

61.035 Hz/pt

Champ Zeeman = 122.72 Gauss

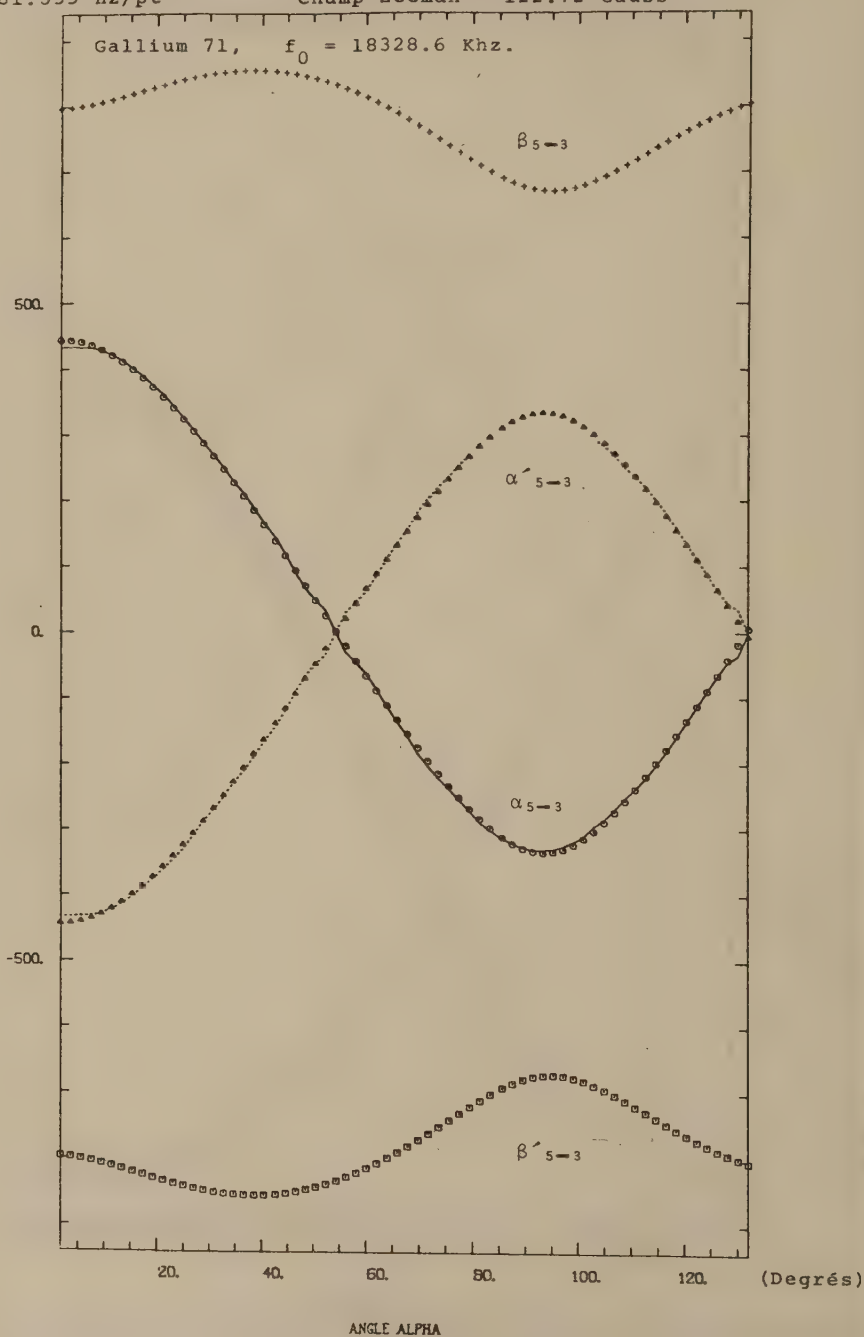


FIGURE 28

Fréquence (pts)

Fréquence d'excitation = 19180 Khz

61.035 Hz/pt

Champ Zeeman = 122.72 Gauss

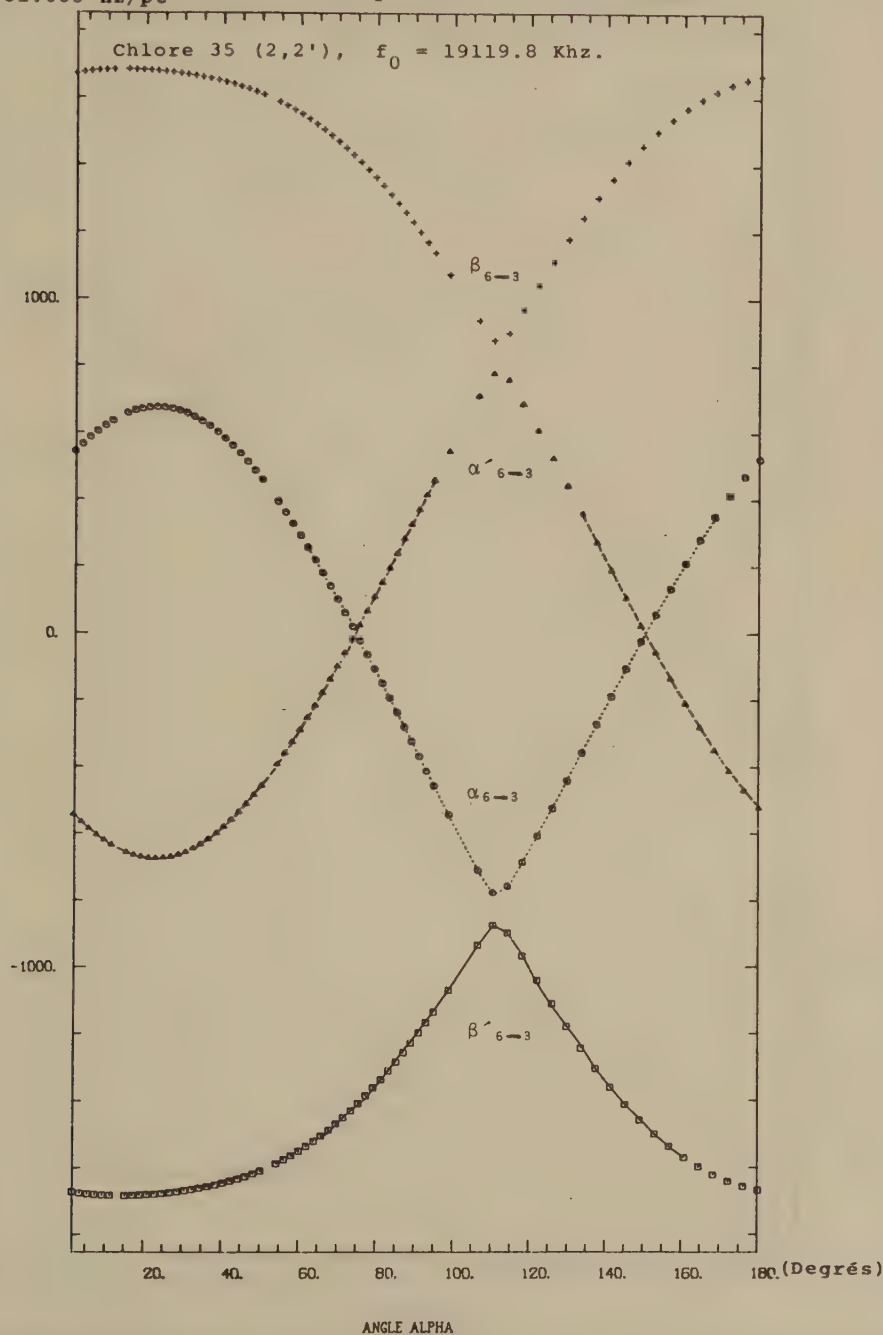


FIGURE 29

Fréquence (pts)                      Fréquence d'excitation = 20341 Khz.  
61.035 HZ/pt                      Champ Zeeman = 122.72 Gauss

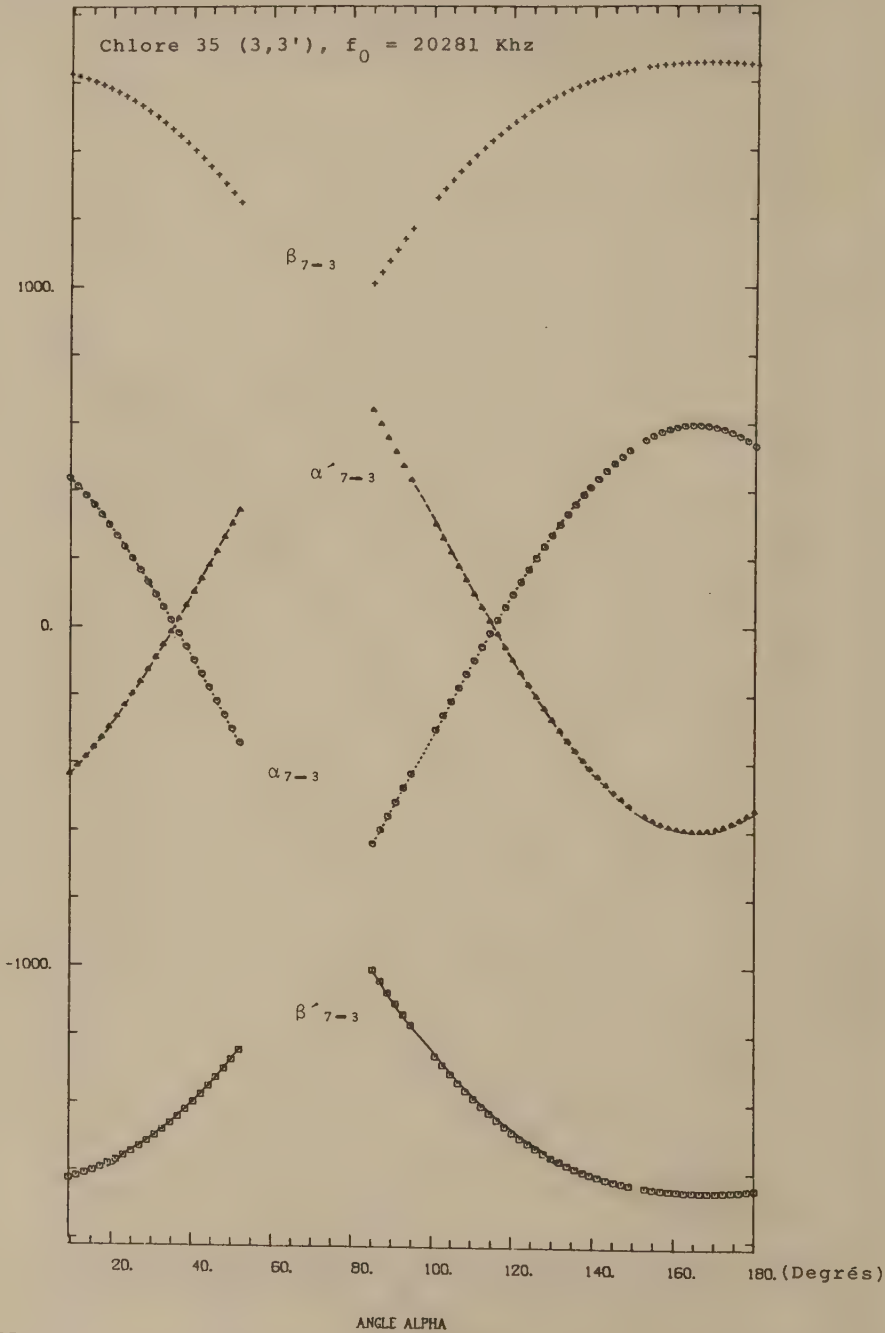


FIGURE 30



Ajustement par moindre carré aux lignes de raies RQN Zeeman f8-2

Fréquence (pts)

61.035 Hz/pt

Fréquence d'excitation=29164 Khz.

Champ zeeman = 122.72 Gauss

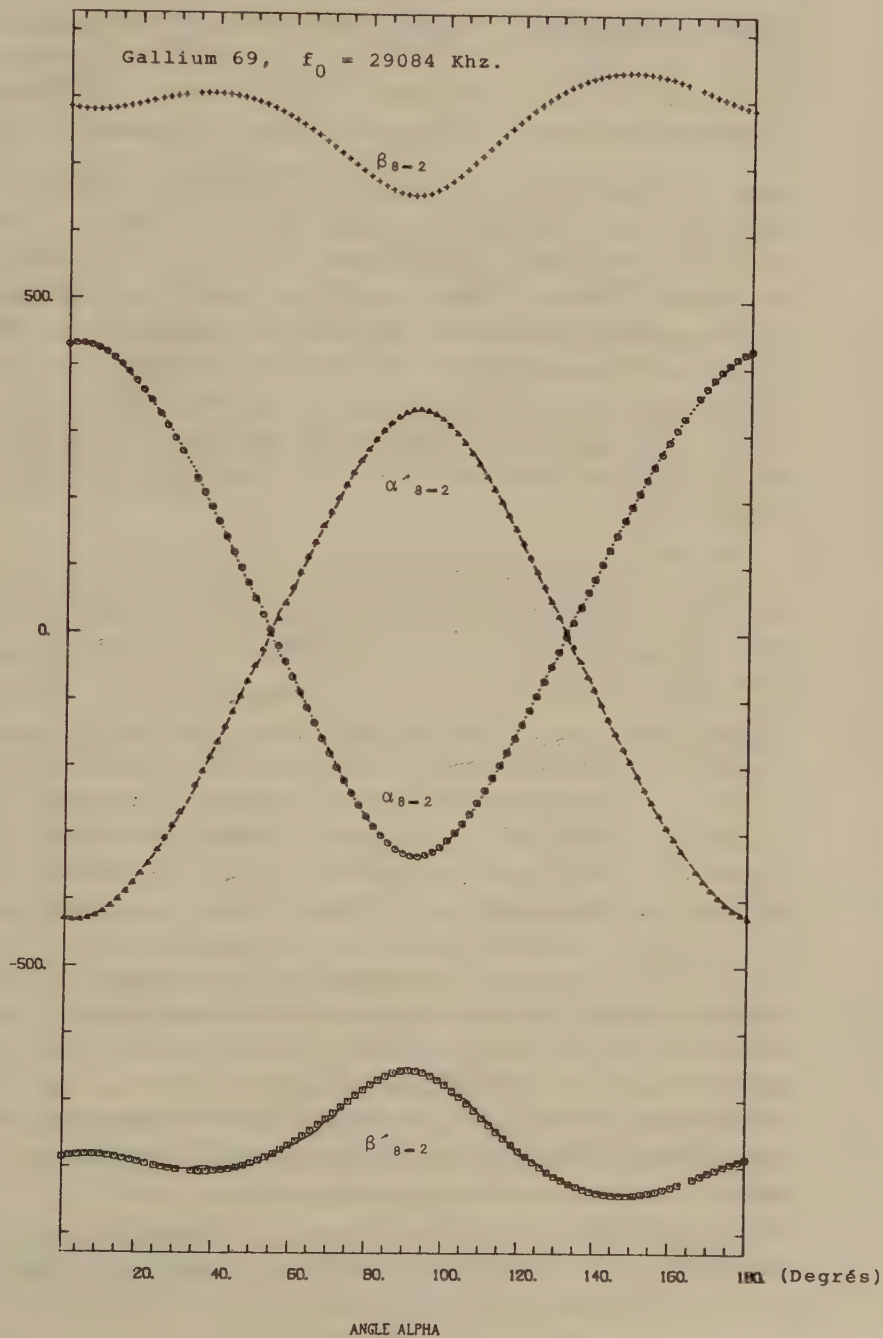


FIGURE 31

|       |                   |                                   |                               |
|-------|-------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Ga    | quatre liaisons : | $\eta_{\text{Ga}69} = 0.848$      | $\eta_{\text{Ga}71} = 0.872$  |
| Cl(1) | deux liaisons :   | $\eta_{\text{Cl}135} \cong 0.464$ | $\eta_{\text{Cl}137} = 0.465$ |
| Cl(2) | une liaison :     | $\eta_{\text{Cl}135} = 0.103$     | $\eta_{\text{Cl}137} = 0.104$ |
| Cl(3) | une liaison :     | $\eta_{\text{Cl}135} = 0.033$     | $\eta_{\text{Cl}137} = 0.045$ |

ce qui est tout à fait raisonnable. Les faibles différences entre les valeurs correspondant aux isotopes différents d'un même atome proviennent certainement d'une faible variation des niveaux d'énergie vibrationnels. La valeur non négligeable du paramètre d'asymétrie des chlores terminaux Cl(2) et Cl(2') est représentative d'interactions intermoléculaires considérablement plus fortes que pour les chlores Cl(3) et Cl(3'), ceci apparaissant déjà en RQN pure par l'abaissement en fréquence pour les chlores Cl(2) et Cl(2') en comparaison à Cl(3) et Cl(3').

A titre de comparaison, nous pouvons citer les résultats obtenus par Peterson et Bridenbaugh /8/ sur un échantillon monocristallin et par Raman /5,9,10/ sur un échantillon polycristallin :

| Transition | Noyau      | $\eta_{\text{Peterson}}$ | $\eta_{\text{Raman}}$ | nce travail |
|------------|------------|--------------------------|-----------------------|-------------|
| f5         | 71Ga       | 0.867                    | 0.26                  | 0.872       |
| f2         | 35Cl(1,1') | 0.473                    | 0.45                  | 0.465       |
| f6         | 35Cl(2,2') | 0.089                    | 0.59                  | 0.103       |
| f7         | 35Cl(3,3') | 0.034                    | 0.63                  | 0.033       |

Il apparaît clairement que les résultats de Peterson sont en accord avec les nôtres et que ceux de Raman sont pour le moins suspects. En effet, notre étude Zeeman ne permet pas le moindre doute quant aux valeurs obtenues pour les paramètres d'asymétrie : le monocristal utilisé est parfait, les signaux Zeeman sont intenses, les mesures sont précises et le modèle théorique "joue" à la perfection, ce dont on se rend compte à l'inspection des figures 24 à 31. Le fait que les valeurs obtenues par Raman pour la transition f2 soient en accord avec nos résultats

et ceux de Peterson nous semble plus accidentel que significatif. La comparaison des résultats de Peterson et Raman surprend également en ce qui concerne la valeur des fréquences de transition. Alors que les mesures ont toutes deux été effectuées à la température de  $27^{\circ}$  C, une différence considérable existe, on a (KHz) :

|            | vf5     | vf2     | vf6     | vf7   |
|------------|---------|---------|---------|-------|
| Peterson   | 18320   | 14670   | 19080   | 20230 |
| Raman      | 18438.2 | 14811.8 | 19204.2 | 20302 |
| $\Delta v$ | 118.2   | 141.8   | 124.2   | 72    |

Ces différences s'expliquent si l'on admet que Raman avait simplement mal identifié la bande centrale d'un spectre "super-régénératif".

D'autre part, les études RQN Zeeman que nous avons effectuées sur la poudre montrent que les spectres ne présentent pas les points caractéristiques que nous avons obtenus lors des simulations avec le programme FORTRAN POUDRE. Nous avons mené cette étude en utilisant des valeurs de  $H_0$  allant de 20 à 60 Gauss, ce qui s'était révélé satisfaisant pour d'autres produits. Cette difficulté d'obtenir un résultat satisfaisant est due au fait qu'il n'est pas possible d'avoir une poudre homogène, car la très grande sensibilité de  $GaCl_3$  à l'humidité nous empêche de le broyer convenablement. Ainsi, mises à part les valeurs surprenantes des fréquences, Raman s'est peut-être heurté à la difficulté d'obtenir une poudre convenable. En tout cas, ses valeurs de  $\eta$  sont à nos yeux plus que douteuses et sont à écarter.

Le Tableau 3 donne les orientations relatives des EFGT obtenues par Peterson et Bridenbaugh. Remarquons tout particulièrement l'angle  $\emptyset$  entre les chlores externes :

$$\emptyset = 180 - 58.53 = 121.47^{\circ}$$

ce qui est en bon accord avec la valeur de  $121.7^{\circ}$  obtenue par l'étude aux rayons X.

Les valeurs angulaires entre les gradients de champs électriques de toutes les transitions analysées dans notre étude Zeeman sont reportées dans le Tableau 4,4',4''. Le triangle supérieur (diagonale non comprise) du Tableau 5 donne les angles entre les orientations moyennes des EFG et le triangle inférieur (diagonale comprise) donne la variation angulaire maximum autour de chaque valeur moyenne. Notre expérience Zeeman nous permet aussi d'accorder à  $\emptyset$  la valeur moyenne :

$$\emptyset_M = 180 - 58.8 = 121.2 \text{ degrés}$$

avec une variation maximum comprise dans une zone de 0.55 degré. Il est à remarquer que pour  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$  la variation angulaire maximum entre les EFG est de 1.31 degré, alors qu'elle n'était que de 0.3 degré pour  $\text{SbCl}_3$ .

## XII - 6 INTERPRETATION EN TERME DE LIAISON CHIMIQUE

Afin de relier nos résultats RQN Zeeman à la structure électronique de la molécule dimère  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$ , ainsi qu'à sa géométrie, nous allons utiliser la théorie de l'hybridation des orbitales s et p que Casabella, Bray et Barnes /11/ ont développée spécifiquement pour les molécules dimères  $\text{M}_2\text{X}_6$ , où M est un atome du groupe III et X un halogène. Voyons brièvement en quoi elle consiste. Considérons pour cela l'atome de gallium et construisons quatre fonctions d'ondes  $\psi_1$  hybrides (s,p) orthonormales dirigées le long des quatre liaisons gallium-chlore :

$$\begin{array}{ll} \psi_1 \longrightarrow \text{Ga-Cl}(1) & \psi_2 \longrightarrow \text{Ga-Cl}(1') \\ \psi_3 \longrightarrow \text{Ga-Cl}(2) & \psi_4 \longrightarrow \text{Ga-Cl}(3) \end{array}$$

En utilisant le système d'axes cartésiens de la figure 1, on a :

$$\begin{aligned}\psi_1 &= (s + \alpha p_x + \beta p_y) (1 + \alpha^2 + \beta^2)^{-\frac{1}{2}} \\ \psi_2 &= (s + \alpha \cdot p_x - \beta p_y) (1 + \alpha^2 + \beta^2)^{-\frac{1}{2}}\end{aligned}\quad (1)$$

$$\begin{aligned}\psi_3 &= (s - \gamma p_x + \delta p_z) (1 + \gamma^2 + \delta^2)^{-\frac{1}{2}} \\ \psi_4 &= (s - \gamma p_x - \delta p_z) (1 + \gamma^2 + \delta^2)^{-\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

avec  $\operatorname{tg} (\theta/2) = \beta/\alpha$  ,  $\operatorname{tg} (\phi/2) = \delta/\gamma$  (2)

$$\text{et } \cotg^2 (\theta/2) + \cotg^2 (\phi/2) = 1 \quad (3)$$

La symétrie moléculaire utilisée par Casabella, Bray et Barnes permet de supposer que le nombre d'électrons  $B_{\text{Ga}}$  occupant l'orbitale  $\psi_1$  est le même que celui occupant l'orbitale  $\psi_2$ ; de façon similaire, le nombre d'électrons  $A_{\text{Ga}}$  est le même pour  $\psi_3$  et  $\psi_4$ . Ceci est pour nous une approximation grossière en ce qui concerne  $\psi_1$  et  $\psi_2$ , puisque les fréquences quadripolaires sont telles que  $\nu_{\text{Cl}(2)} < \nu_{\text{Cl}(3)}$ , la supposition est par contre bonne pour  $\psi_3$  et  $\psi_4$ , puisque  $\nu_{\text{Cl}(1)} = \nu_{\text{Cl}(1')}$ . En admettant ces conditions de symétrie, on obtient

$$\eta_{\text{Ga}} = -3 \cos \theta \quad (4)$$

de même on a :

$$\eta_{\text{Cl}(1,1')} = 3 \cos \chi \quad (5)$$

$$\text{La perte d'électrons } \rho_{\text{GA}} = \rho_{\text{Cl}(1)} + 2 \rho_{\text{Cl}(2)} \quad (6)$$

où  $\rho_{\text{Cl}(1)}$  et  $\rho_{\text{Cl}(2)}$  sont les excès d'électrons sur les atomes Cl(1) et Cl(2) respectivement (en se rappelant l'hypothèse fautive, mais admise, que Cl(2) est équivalent à Cl(3) par symétrie);

$$\text{où } \rho_{\text{Cl}(2)} = 1 - U_{\text{pCl}(2)} / 0.85 \quad (7)$$

$$\rho_{\text{Cl}(1)} = (1 + 2 \cdot U_{\text{pCl}(1)}) / (1 - 2\epsilon U_{\text{pCl}(1)}) \quad (8)$$

avec  $\epsilon$  = correction pour le changement d'écran (0.15)

$$\text{et } U_{\text{pCl}} = (e^2 Qq)_{\text{effectif}}^{\text{Cl}} / (e^2 Qq)_{\text{atomique}}^{\text{Cl}} \quad (9)$$

|      | ETA   | $e^2Qq/2$ | Up      | THETA-Xo | PHI-Xo  | ALPHA-Xo | X <sub>L</sub> | Y <sub>L</sub> | Z <sub>L</sub> |
|------|-------|-----------|---------|----------|---------|----------|----------------|----------------|----------------|
| f1-1 | 0.468 | 11187.93  | -0.2587 | 86.34    | 55.01   | - 5.10   | -0.0638        | -0.0888        | 0.9940         |
| f1-2 | 0.465 | 11192.80  | -0.2588 | 86.81    | 55.09   | - 5.06   | -0.0557        | -0.0880        | 0.9946         |
| f1-3 | 0.464 | 11194.41  | -0.2588 | 86.82    | 55.12   | - 5.04   | -0.0554        | -0.0877        | 0.9946         |
| f1-4 | 0.464 | 11194.41  | -0.2588 | 86.89    | 55.16   | - 5.07   | -0.0542        | -0.0883        | 0.9946         |
| f2-1 | 0.459 | 14213.96  | -0.2590 | 87.70    | 54.76   | - 4.87   | -0.0400        | -0.0849        | 0.9956         |
| f2-2 | 0.465 | 14201.70  | -0.2588 | 91.54    | 125.58  | - 4.72   | -0.0269        | -0.0823        | 0.9962         |
| f2-3 | 0.470 | 14191.39  | -0.2586 | 88.24    | 54.52   | - 4.78   | -0.0307        | -0.0832        | 0.9961         |
| f3-2 | 0.100 | 15042.50  | 0.3478  | 68.73    | - 55.62 | - 21.77  | 0.3628         | -0.3457        | 0.8654         |
| f3-3 | 0.103 | 15041.69  | 0.3477  | 68.81    | - 54.22 | - 21.70  | 0.3614         | -0.3448        | 0.8663         |
| f3-4 | 0.110 | 15038.30  | 0.3477  | 68.70    | - 52.97 | - 21.62  | 0.3633         | -0.3433        | 0.8661         |
| f4-2 | 0.043 | 15978.00  | 0.3694  | 64.12    | 36.99   | -165.71  | -0.4364        | 0.2221         | 0.8719         |
| f4-3 | 0.045 | 15977.97  | 0.3694  | 63.70    | 51.92   | -165.66  | -0.4431        | 0.2220         | 0.8686         |
| f4-4 | 0.047 | 15977.91  | 0.3694  | 63.70    | 49.13   | -165.65  | -0.4430        | 0.2222         | 0.8685         |
| f5-3 | 0.872 | 16370.55  | -0.4155 | 85.63    | 36.42   | - 4.10   | -0.0763        | -0.0713        | 0.9945         |
| f6-2 | 0.103 | 19085.17  | 0.3478  | 68.61    | 123.84  | - 21.57  | 0.3647         | -0.3424        | 0.8659         |
| f6-3 | 0.099 | 19088.43  | 0.3478  | 68.55    | 123.34  | - 21.56  | 0.3657         | -0.3420        | 0.8656         |
| f6-4 | 0.108 | 19083.31  | 0.3478  | 69.23    | 130.18  | - 21.50  | 0.3546         | -0.3427        | 0.8700         |
| f7-2 | 0.035 | 20276.25  | 0.3695  | 63.70    | 58.07   | -165.77  | -0.4430        | 0.2204         | 0.8690         |
| f7-3 | 0.033 | 20277.38  | 0.3695  | 63.68    | 58.94   | -165.77  | -0.4433        | 0.2204         | 0.8688         |
| f7-4 | 0.030 | 20278.53  | 0.3696  | 64.26    | 31.84   | -165.77  | -0.4343        | 0.2214         | 0.8731         |
| f8-2 | 0.848 | 26121.05  | -0.4178 | 95.42    | 35.15   | - 1.99   | -0.0944        | -0.0346        | 0.9949         |



Angles moyens entre les Zp (degrés)

|    | f5   | f8   | f2             | f3             | f7             | f1             | f6             | f4             |
|----|------|------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| f5 | 0    | 2.35 | 2.6            | 30.77          | 27.94          | 1.46           | 30.89          | 28.03          |
| f8 | 0    | 0    | 4.52           | 32.81          | 25.86          | 3.74           | 32.94          | 25.95          |
| f2 | 0.69 | 0.5  | 0.55           | 28.30          | 30.37          | 1.44           | 28.43          | 30.46          |
| f3 | 0.59 | 0.57 | 1.12           | 0.63           | 58.67          | 29.33          | 0.15           | 58.76          |
| f7 | 0.43 | 0.45 | 0.97           | 1.02           | 0.56           | 29.39          | 58.8           | 0.1            |
| f1 | 0.36 | 0.27 | 1.32           | 1.04           | 0.85           | 0.52           | 29.45          | 29.48          |
| f6 | 0.11 | 0.11 | 0.64           | 0.47           | 0.55           | 0.56           | 0.03           | 58.89          |
| f4 | 0.35 | 0.36 | 0.87           | 0.93           | 0.46           | 0.69           | 0.47           | 0.416          |
|    | 71Ga | 69Ga | 35Cl<br>(1,1') | 37Cl<br>(2,2') | 35Cl<br>(3,3') | 37Cl<br>(1,1') | 35Cl<br>(2,2') | 37Cl<br>(3,3') |

TABLEAU 5

|              | 71Ga | Cl(1) | Cl<br>(2,2') | Cl<br>(3,3') |    |
|--------------|------|-------|--------------|--------------|----|
| 71Ga         | 0    | 4.17  | 32.33        | 26.20        | f5 |
| Cl(1)        |      | 0     | 28.16        | 30.37        | f2 |
| Cl<br>(2,2') |      |       | 0            | 58.53        | f6 |
| Cl<br>(3,3') |      |       |              | 0            | f7 |
|              | f5   | f2    | f6           | f7           |    |

TABLEAU 3



|      | f5-3 | f8-2 | f2-1 | f2-2 | f2-3 | f6-2  | f6-3  | f6-4  | f7-2  | f7-3  | f7-4  |
|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| f5-3 | 0    | 2.35 | 2.22 | 2.90 | 2.70 | 30.94 | 30.98 | 30.39 | 28.08 | 28.09 | 27.66 |
| f8-2 |      | 0    | 4.24 | 4.74 | 4.59 | 32.97 | 33.01 | 32.44 | 26.00 | 26.02 | 25.57 |
| f2-1 |      |      | 0    | 0.77 | 0.55 | 28.78 | 28.82 | 28.24 | 30.21 | 30.22 | 29.78 |
| f2-2 |      |      |      | 0    | 0.22 | 28.24 | 28.28 | 27.70 | 30.74 | 30.75 | 30.31 |
| f2-3 |      |      |      |      | 0    | 28.39 | 28.43 | 27.85 | 30.59 | 30.61 | 30.16 |
| f6-2 |      |      |      |      |      | 0     | 0.06  | 0.63  | 58.97 | 58.99 | 58.54 |
| f6-3 |      |      |      |      |      |       | 0     | 0.69  | 59.02 | 59.03 | 58.58 |
| f6-4 |      |      |      |      |      |       |       | 0     | 58.44 | 58.46 | 58.01 |
| f7-2 |      |      |      |      |      |       |       |       | 0     | 0.02  | 0.56  |
| f7-3 |      |      |      |      |      |       |       |       |       | 0     | 0.58  |
| f7-4 |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       | 0     |

|      | f1-1  | f1-2  | f1-3  | f1-4  | f3-2  | f3-3  | f3-4  | f4-2  | f4-3  | f4-4  |                |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|
| f5-3 | 1.23  | 1.52  | 1.52  | 1.59  | 30.95 | 30.84 | 30.89 | 27.80 | 28.14 | 28.15 | 71Ga           |
| f8-2 | 3.57  | 3.78  | 3.77  | 3.84  | 33.00 | 32.89 | 32.93 | 25.71 | 26.06 | 26.07 | 69Ga           |
| f2-1 | 1.38  | 0.92  | 0.89  | 0.84  | 28.79 | 28.69 | 28.73 | 29.93 | 30.27 | 30.28 | 35Cl<br>(1,1') |
| f2-2 | 2.15  | 1.68  | 1.66  | 1.60  | 28.26 | 28.15 | 28.20 | 30.45 | 30.80 | 30.80 | 35Cl<br>(1,1') |
| f2-3 | 1.93  | 1.46  | 1.44  | 1.38  | 28.41 | 28.30 | 28.34 | 30.30 | 30.65 | 30.66 | 35Cl<br>(1,1') |
| f6-2 | 29.79 | 29.43 | 29.42 | 29.35 | 0.22  | 0.24  | 0.10  | 58.68 | 59.04 | 59.04 | 35Cl<br>(2,2') |
| f6-3 | 29.84 | 29.47 | 29.46 | 29.39 | 0.27  | 0.30  | 0.16  | 58.72 | 59.08 | 59.08 | 35Cl<br>(2,2') |
| f6-4 | 29.24 | 28.88 | 28.87 | 28.80 | 0.57  | 0.46  | 0.55  | 58.15 | 58.50 | 58.51 | 35Cl<br>(2,2') |
| f7-2 | 29.25 | 29.59 | 29.60 | 29.67 | 59.00 | 58.89 | 58.93 | 0.42  | 0.10  | 0.11  | 35Cl<br>(3,3') |
| f7-3 | 29.27 | 29.61 | 29.61 | 29.69 | 59.01 | 58.90 | 58.95 | 0.44  | 0.10  | 0.11  | 35Cl<br>(3,3') |
| f7-4 | 28.84 | 29.18 | 29.18 | 29.25 | 58.57 | 58.46 | 58.50 | 0.15  | 0.57  | 0.57  | 35Cl<br>(3,3') |

TABLEAU 4'

|      | f1-1 | f1-2 | f1-3 | f1-4 | f3-2  | f3-3  | f3-4  | f4-2  | f4-3  | f4-4  |                |
|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|
| f1-1 | 0    | 0.47 | 0.49 | 0.55 | 29.81 | 29.70 | 29.75 | 28.98 | 29.32 | 29.32 | 37Cl<br>(1,1') |
| f1-2 |      | 0    | 0.03 | 0.09 | 29.44 | 29.33 | 29.38 | 29.32 | 29.66 | 29.67 | 37Cl<br>(1,1') |
| f1-3 |      |      | 0    | 0.07 | 29.43 | 29.33 | 29.38 | 29.32 | 29.66 | 29.67 | 37Cl<br>(1,1') |
| f1-4 |      |      |      | 0    | 29.36 | 29.25 | 29.30 | 29.39 | 29.74 | 29.74 | 37Cl<br>(1,1') |
| f3-2 |      |      |      |      | 0     | 0.11  | 0.14  | 58.71 | 59.06 | 59.07 | 37Cl<br>(2,2') |
| f3-3 |      |      |      |      |       | 0     | 0.14  | 58.60 | 58.95 | 58.96 | 37Cl<br>(2,2') |
| f3-4 |      |      |      |      |       |       | 0     | 58.64 | 59.00 | 59.00 | 37Cl<br>(2,2') |
| f4-2 |      |      |      |      |       |       |       | 0     | 0.43  | 0.43  | 37Cl<br>(3,3') |
| f4-3 |      |      |      |      |       |       |       |       | 0     | 0.01  | 37Cl<br>(3,3') |
| f4-4 |      |      |      |      |       |       |       |       |       | 0     | 37Cl<br>(3,3') |
|      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |                |

TABLEAU 4''

Les valeurs ( $e^2 Qq$ ) atomique utilisées ici valent /12/ :

|      |   |           |     |      |
|------|---|-----------|-----|------|
| Cl35 | = | + 109.746 | MHz |      |
| Cl37 | = | + 86.510  | MHz |      |
| Ga69 | = | - 125.045 | MHz | (10) |
| Ga71 | = | - 78.798  | MHz |      |

Les valeurs des Up sont reportées dans le Tableau 2 et les valeurs moyennes des pertes et gains d'électrons  $\sigma$  valent :

|                  |   |      |
|------------------|---|------|
| $\sigma_{Cl(1)}$ | = | 0.45 |
| $\sigma_{Cl(2)}$ | = | 0.57 |
| $\sigma_{Ga}$    | = | 1.59 |

Le Tableau 6 reporte pour Ga71 et Cl35 les valeurs des angles  $\theta$ ,  $\phi$  et  $\chi$  (données en degrés) calculées à partir des relations (3-5) et les compare aux autres valeurs de la littérature /1,5,8,11/ 8,11/

|                | Expérience                  | $\theta$ | $\phi$       | $\chi$ |
|----------------|-----------------------------|----------|--------------|--------|
| Ce travail (H) | RQN Zeeman<br>monocristal   | 106.9    | 112.3        | 98.9   |
| Ce travail (D) |                             |          | 121.2        |        |
| PB (H)         | RQN Zeeman<br>monocristal   | 106.8    | 112          | 99.1   |
| PB (D)         |                             |          |              |        |
| CBB (H)        | RQN pure                    | 103      | 117<br>121.7 | -      |
| RN (H)         | RQN Zeeman<br>poudre        | 95       | 132          | 98.5   |
| WW             | diffraction<br>aux rayons X | 94±2     | 123±1.5      | 86±2   |

TABLEAU 6

Les abréviations signifient :

PB : Peterson et Bridenbaugh

CBB : Casabella, Bray et Barnes

RN : Raman et Narashiman

WW : Wallwork et Worall

(H) : utilisation de la théorie de l'hybridation de CBB

(D) : angles entre les EFG mesurés directement par RQN Zeeman

Les valeurs reportées dans le Tableau 6 montrent des différences considérables entre les valeurs des études RQN et les valeurs de l'étude aux rayons X. L'accord meilleur obtenu par Raman est à nos yeux purement fortuit et dépourvu de signification physique.

Il y a essentiellement trois raisons qui permettent d'expliquer ces importantes différences angulaires :

- 1) Le développement de Casabella, Bray et Barnes (CBB), basé sur une théorie d'hybridation des orbitales s et p, n'est qu'une approximation assez grossière de la distribution électronique de la molécule dimère  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$ .
- 2) Cette approximation est dans notre cas aggravée, puisqu'elle suppose une molécule dimère  $\text{M}_2\text{X}_6$  de symétrie mmm /8/, alors que  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$  n'a que la symétrie  $\bar{1}$ .
- 3) Les résultats RQN montrent clairement que des contacts intermoléculaires non négligeables existent.

La théorie de CBB n'est cependant pas dépourvue de signification physique. En interprétant les résultats géométriques auxquels elle conduit, il faut admettre que les liaisons Ga-Cl(1), Ga-Cl(1'), Ga'-Cl(1) et Ga'-Cl(1') sont des liaisons courbes puisque les angles  $\theta$  et  $\chi$  calculés sont nettement plus grands que ceux existant entre les lignes droites reliant les noyaux. En ce qui concerne les liaisons externes, les valeurs de  $\emptyset$  pour les isotopes  $\text{Ga}^{69}$  et  $\text{Ga}^{71}$  valent respectivement 112.8 et 112.3 degrés, selon la théorie de l'hybridation, alors qu'elle est de 121.2 degrés d'après nos mesures RQN Zeeman. Un tel résultat confirme l'étude aux rayons X.

L'approximation CBB montre là aussi des liaisons courbes, alors qu'il n'en est rien. Nous admettrons donc que les liaisons courbes, si elles existent, ne concernent que les liaisons "internes" et que leur existence ne peut pas être prouvée par une analyse basée sur les travaux de CBB, mais qu'une étude approfondie utilisant une théorie d'orbitales moléculaires est nécessaire pour éclaircir ce point.

## XII - 7 INTERPRETATION DES STRUCTURES FINES

Etant donné qu'un choix définitif entre l'origine isotopique et magnétique des structures fines ne sera possible que lorsque des substances enrichies en isotopes seront étudiées, nous les interprétons ici en terme de déplacement isotopique. La réflexion est alors la même que pour  $\text{SbCl}_3$ . La description détaillée de tous les états isotopiques différents possibles est ici trop longue pour être listée, puisqu'il y a  $2^8$ , soit 256 possibilités. Disons simplement qu'au point de vue purement statistique, un tel mélange provoque inmanquablement une multiplicité de raies et que, du point de vue quantique, les niveaux vibrationnels sont déplacés dans la courbe de potentiel asymétrique en fonction du mélange isotopique.

En ce qui concerne l'espacement fréquentiel entre les composantes des multiplets des chlores, le fait qu'il soit du même ordre de grandeur que ceux de  $\text{SbCl}_3$  paraît a priori surprenant. Mais lorsque l'on considère que, d'une part les configurations électroniques de Sb et Ga sont respectivement  $(\text{Kr}) 4d^{10} 5s^2 5p^3$  et  $(\text{Ar}) 3d^{10} 4s^2 4p^1$  et que, d'autre part,  $\text{SbCl}_3$  est monomère alors que  $\text{GaCl}_3$  est dimère, il apparaît clairement que :

- 1) les distributions électroniques moléculaires sont fort différentes entre  $\text{SbCl}_3$  et  $\text{GaCl}_3$ ,
- 2) les formes des potentiels internucléaires ne sont pas les mêmes (dépend aussi du point 1),



- 3) les états vibrationnels sont différents tant en ce qui concerne les modes de vibrations que leur énergie.

Ces trois points montrent qu'une analyse comparative précise de l'influence isotopique sur la structure fine des raies en terme de vibrations moléculaires est délicate et qu'une approche qualitative devient rapidement aventureuse.



REFERENCES

- /1/ WALLWORK S.C., WORRALL I.J., J. Chem. Soc. A 1816-20 (1965)
- /2/ AKISHIN P.A., NAUMOO V.A., TATEVSKII V.M., Kristallografiya 4, 194 (1959).
- /3/ GERDING H., HARING H.G., KENES P.A., Rec. Trav. Chim., 72, 78 (1953).
- /4/ ROLLETT J.S., Computing Methods in cristallography, Pergamon Press, Oxford, London, p.22 (1965).
- /5/ RAMAN K.V., EFG for spin 3/2 Nuclei from NQR spectroscopy (études RQN Zeeman sur des poudres), Indian Institute of Technology, Kampar, Inde (1973).
- /6/ DEHMELT H.G., Phys. Rev., 92, 1240 (1953).
- /7/ BARNES R.G., SEGEL S.L., J. Chem. Phys., 25, 180, 578 (1956).
- /8/ PETERSON G.E., BRIDENBAUGH P.M., J. Chem. Phys., 51, (1) 238-42 (1969).
- /9/ RAMAN K.V., NARASHIMAN P.T., Pure and applied chemistry 32, 271-86 (1972)
- /10/ RAMAN K.V., NARASHIMAN P.T., Proc.Nucl.Phys.Solid-State, phys. symp. 13e, 3, 104-9 (1969)
- /11/ CASABELLA P.A., BRAY P.J., BARNES R.G., J.Chem.Phys., 30(6), 1393-6 (1959)
- /12/ LUCKEN E.A.C., Nuclear quadrupole coupling constants, Academic Press, London, New York (1969)
- /13/ DAILEY B.P., TOWNER C.H., J. Chem. Phys., 23, 118 (1955)
- /14/ KOJIMA S., TSUKADA K., HINAGA Y., J. Phys. Soc. Jap., 10 (7), 498-502 (1955)

XIII - ETUDE RQN ZEEMAN DU PERCHLORO- (1,2- diméthylène cyclobutane) ET STRUCTURES FINES

XIII - 1 INTRODUCTION

L'investigation RQN Zeeman d'un monocristal de perchloro- (1,2- diméthylène cyclobutane) offre le double intérêt de déterminer les orientations relatives de 8 liaisons sur les 14 existant dans la molécule et de présenter des structures fines d'origine magnétique révélant ainsi de très courts contacts Cl ... Cl. Les calculs effectués avec le programme FORTRAN HAMIL montrent que la part prépondérante de cette interaction magnétique est principalement d'origine indirecte entre deux chlores via les électrons. Les méthodes d'orbitales moléculaires IEHT, CND01, CND02, CND0BW, MIND03 et INDO ont été adaptées pour calculer les grandeurs quadripolaires  $\eta$ ,  $e^2Qq$  et  $\Sigma p$ , afin de les comparer aux résultats expérimentaux.

Remarquons que cette étude Zeeman a été effectuée dans le cours de l'année 1976, or en 1977, Mano K. /1/ publiait une étude RQN Zeeman faite sur la même molécule; il utilisa la méthode dite du "cone of zero splitting" sur un spectromètre conventionnel à super-réaction. Il détermina les orientations relatives des EFGT, mais n'observa aucune structure fine; il interpréta ses résultats RQN dans le cadre habituel de la théorie de l'hybridation de Townes et Dailey.

XIII - 2 FORMATION DU MONOCRISTAL

Le perchloro-(1,2-diméthylène-cyclobutane) nous a été remis par S. Masson /3/, ce dont nous le remercions. Ce produit n'est pas stable à sa température de fusion (153°C) et il n'est donc pas possible d'en faire un monocristal en utilisant la méthode de fusion de zone de Bridgman et Stockbarger. Nous avons donc utilisé la technique de cristallisation

à partir d'une solution saturée thermostatisée s'évaporant lentement; le solvant utilisé est  $\text{CCl}_4$ . Le cristal ainsi obtenu est d'excellente qualité, ses dimensions approximatives sont  $13 \times 8 \times 5$  mm.

### XIII - 3 STRUCTURE CRISTALLINE ET RQN PURE

Une étude aux rayons X partielle /2/ a montré que la structure cristalline du perchloro- (1,2- diméthylène cyclobutane) (que nous noterons PDCB) est monoclinique, avec quatre molécules par maille, le groupe d'espace est  $\text{C2/c}$  (confirmé par les mesures RQN) et les paramètres de la cellule sont  $a = 14.59$ ,  $b = 8.17$ ,  $c = 10.23$  et  $\beta = 98^\circ$ . Une telle structure cristalline a l'avantage de simplifier les spectres RQN Zeeman à l'extrême; en effet, les orientations définies par les huit liaisons C-Cl d'une molécule sont les seules existant pour tout le cristal, chacune des autres liaisons C-Cl des autres molécules est parallèle à l'une de ces huit orientations.

L'étude RQN pure de cette molécule a été reportée à trois reprises dans la littérature /4,5,6/ et il est bien établi que le spectre complet présente pour  $\text{Cl}^{35}$  quatre fréquences. A la température de  $21.3^\circ \text{C}$  (température à laquelle nous avons effectué l'étude Zeeman) nous trouvons  $f_1 = 38.187 \text{ MHz}$ ,  $f_2 = 37.925 \text{ MHz}$ ,  $f_3 = 37.331 \text{ MHz}$  et  $f_4 = 37.304 \text{ MHz}$ . Chaque raie est pure et l'interférogramme ne présente aucun battement. Les deux hautes fréquences se rapportent aux chlores reliés aux carbones  $\text{sp}^3$  et les deux basses fréquences se rapportent aux chlores reliés aux carbones  $\text{sp}^2$ . L'existence de la symétrie  $\text{C2/c}$  nous permet d'attribuer aux quatre fréquences  $f_1$  à  $f_4$ , les couples de chlores (11,12), (21,22), (31,32) et (41,42) respectivement (voir figure 1); l'étude Zeeman confirmera cette attribution.

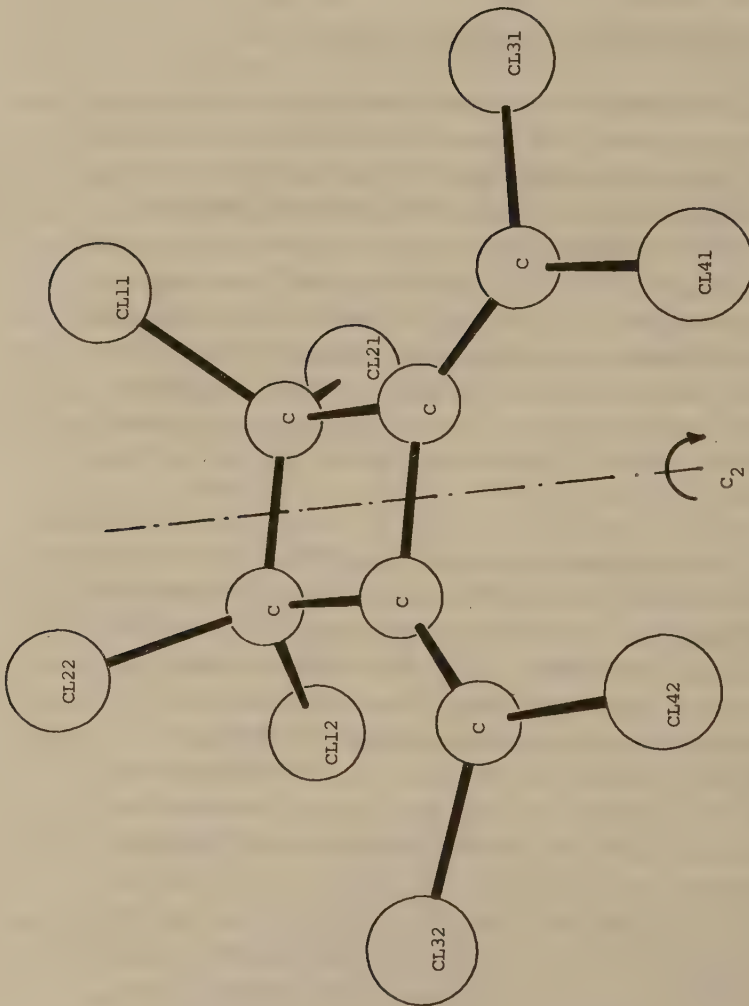


FIGURE 1: Représentation spatiale du perchloro (1,2-diméthylène)cyclobutane)

XIII - 4    ETUDE RQN ZEEMAN

La structure cristalline du perchloro- (1,2-diméthylène-cyclobutane) n'étant pas connue de manière détaillée, nous avons choisi de procéder à l'investigation spatiale du monocristal par le champ magnétique en faisant appel aux deux rotations perpendiculaires, ceci afin d'éliminer les inévitables ambiguïtés apparaissant dans un tel cas. L'expérience Zeeman est effectuée pour chaque fréquence par pilotage automatique du système goniométrique au moyen du programme ASSEMBLEUR VARPAR selon les deux axes successivement. Le champ appliqué est de 114 Gauss et le nombre de balayages varie entre  $6 \cdot 10^5$  et  $3 \cdot 10^6$ . Une fois les quatre fréquences investiguées selon les deux axes, les interférogrammes sont entièrement traités sur le miniordinateur PDP 8/E en utilisant la série de programmes ASSEMBLEUR - AUTRAT - AUTFFT - AUTMOD, les spectres sont ensuite transférés un à un dans le sens DECTape-NICOLET et dessinés au "plotter" Brucker; pour chaque spectre, la position des raies significatives est lue sur le NICOLET. Les figures 2 et 3 donnent un exemple de spectre pour les fréquences  $f_1$  d'une part et  $f_2$ ,  $f_3$  de l'autre. Les lignes de raies sont ensuite reportées en fonction de l'angle  $\alpha$  d'orientation du champ  $H_0$ . Les figures 4 à 7 représentent l'évolution angulaire des lignes de raies expérimentales pour les quatre fréquences  $f_1$  à  $f_4$ .

Pour chaque fréquence, on observe deux EFGT différents, ce qui correspond parfaitement à la structure cristalline. La nomenclature utilisée consiste à noter  $Z_{p1}$  et  $Z_{p2}$  les deux EFGT correspondant à la fréquence  $f_i$ . Chaque EFGT est traité par les deux programmes FORTRAN ZEMRQN et RZDIA qui ajustent le modèle théorique aux valeurs expérimentales, sur la base d'un calcul de perturbation, respectivement d'une résolution exacte de l'hamiltonien par diagonalisation.

FIGURE 2

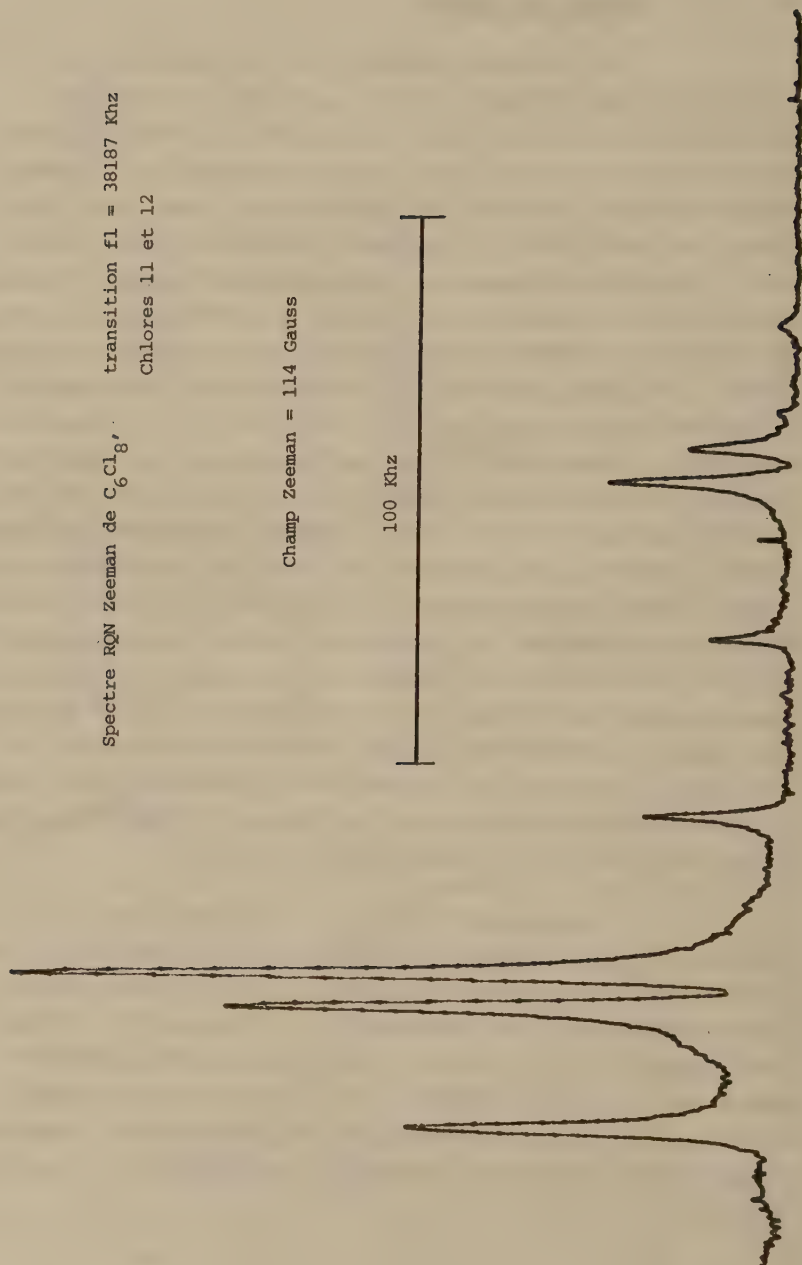
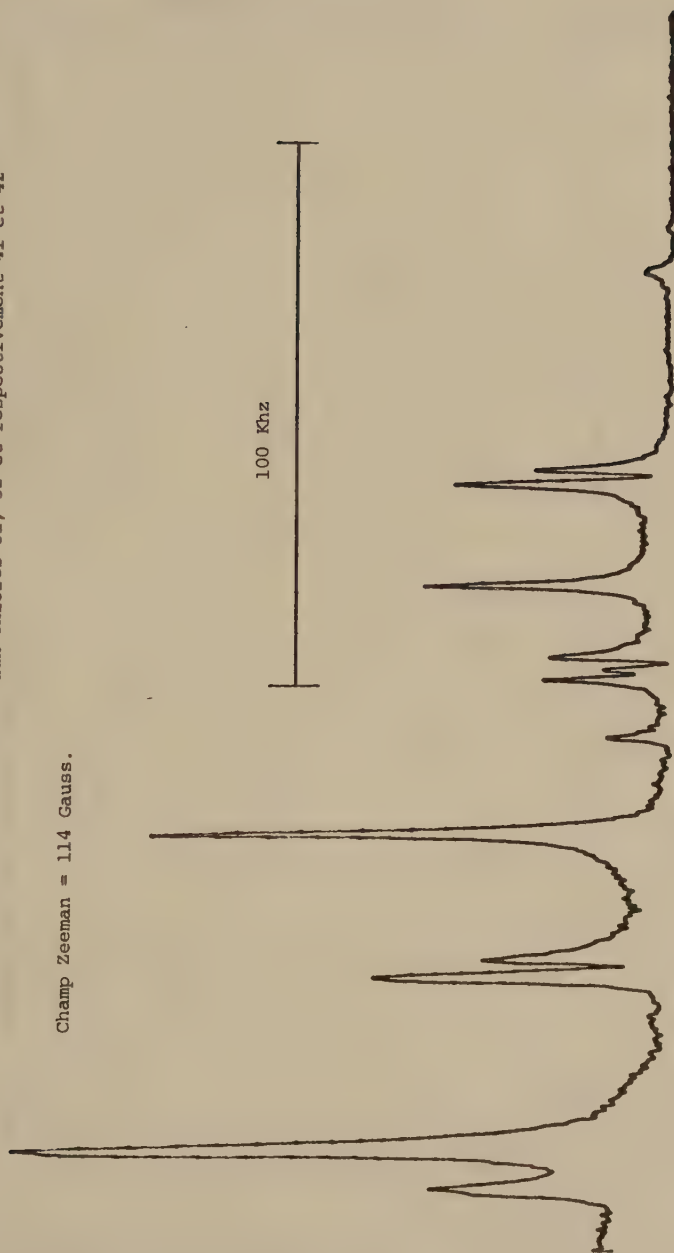


FIGURE 3

Spectre RQN Zeeman de  $C_6Cl_8$ , transition  $f_3 = 37331$  khz et  $f_4 = 37304$  khz correspondant aux Chlores 31, 32 et respectivement 41 et 42

Champ Zeeman = 114 Gauss.





Evolution angulaire des lignes de raies RQN Zeeman fl

Fréquence (Pts)  
122.0703 Hz/pt

Champ Zeeman = 114 Gauss

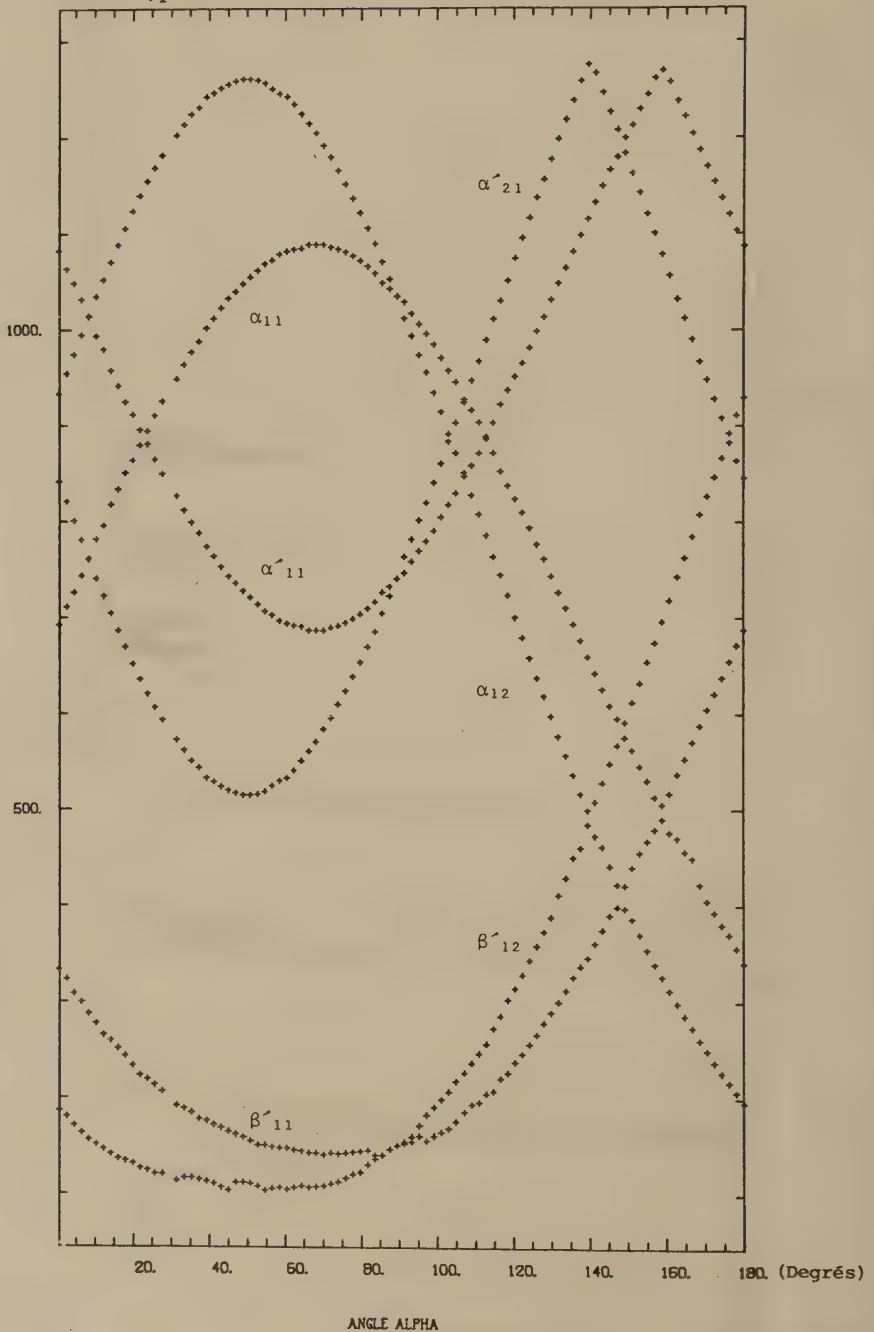


FIGURE 4

Fréquence (pts)

Champ Zeeman = 114 Gauss.

122.0703 Hz/pt

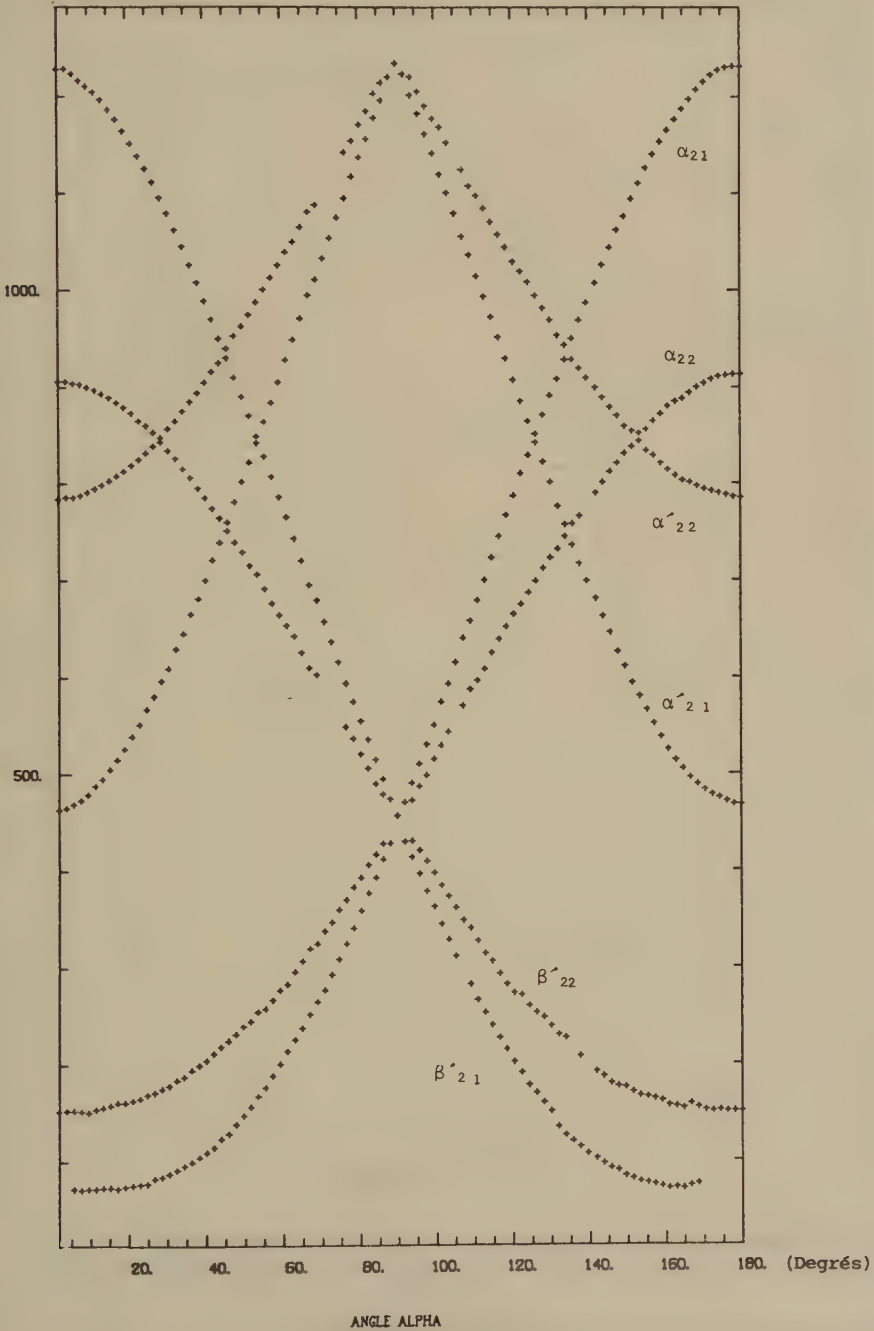


FIGURE 5

Fréquence (pts)

Champ Zeeman = 114 Gauss

122.0703 Hz/pt

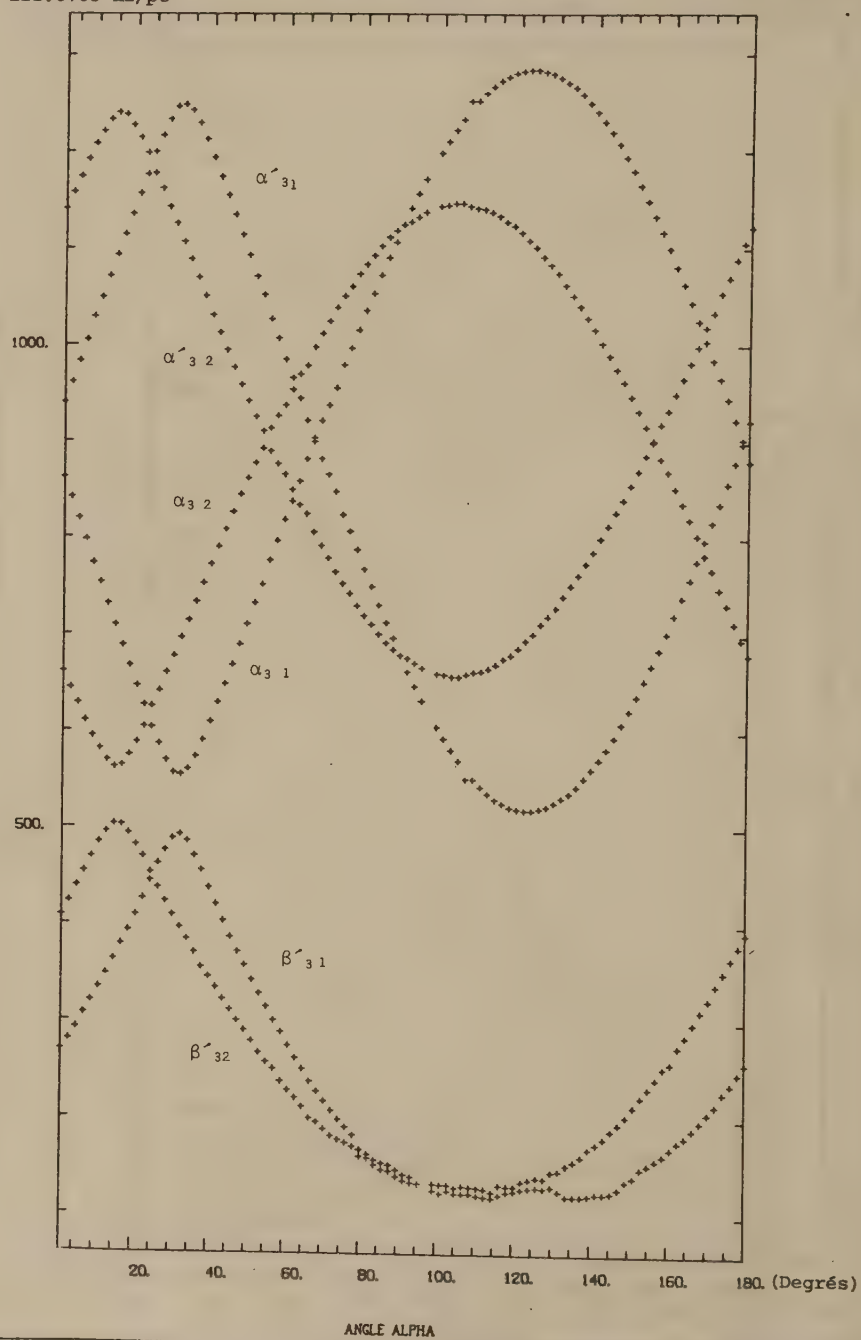


FIGURE 6

volution angulaire des lignes de raies RQN Zeeman f 4

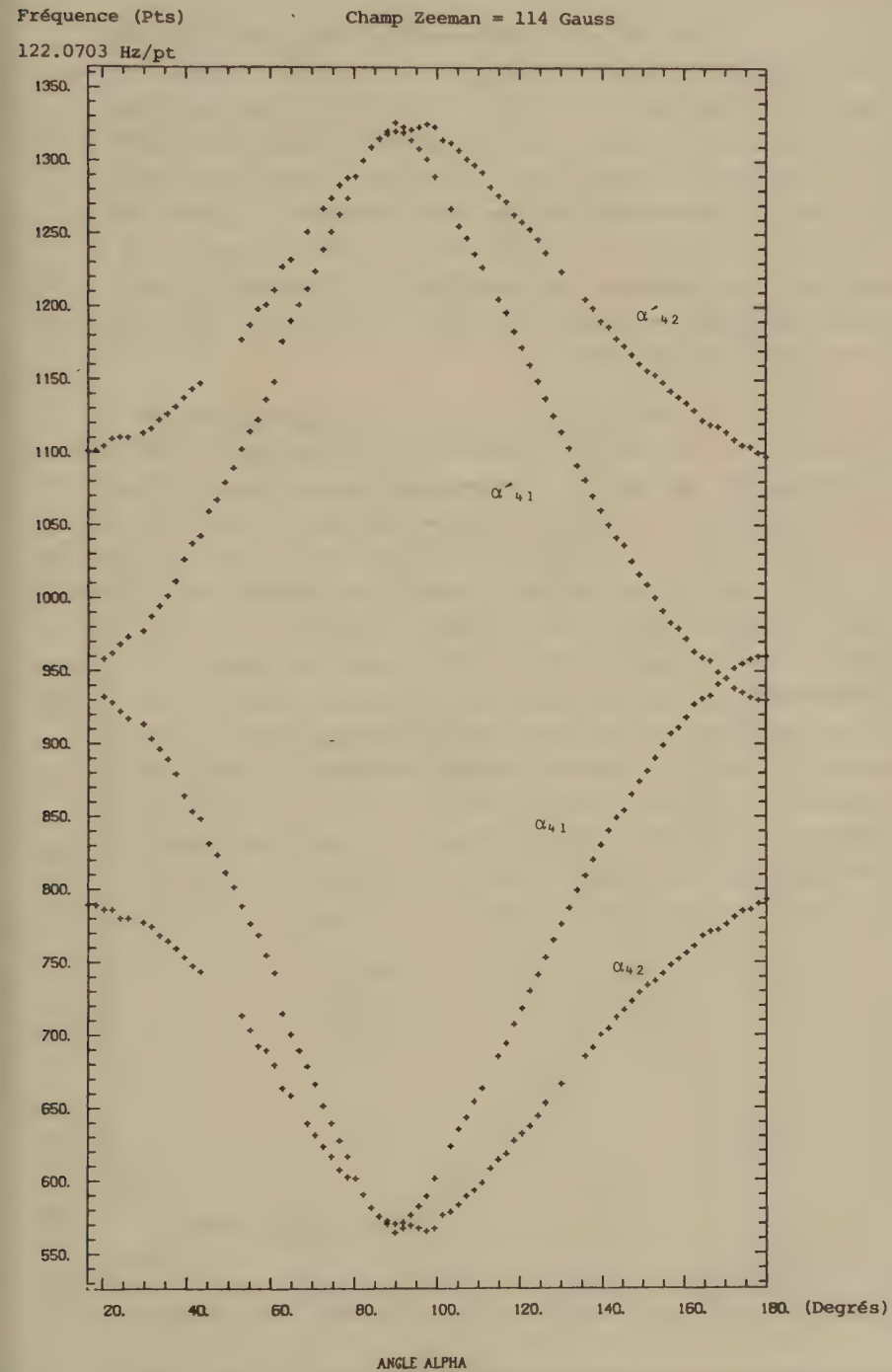


FIGURE 7

Les deux programmes conduisent à des résultats dont les différences sont inférieures à celles dues aux erreurs expérimentales, ce à quoi l'on s'attendait puisqu'un champ d'une centaine de gauss représente une énergie Zeeman tout à fait négligeable comparée aux 30 MHz de l'interaction quadripolaire et l'approximation des perturbations est ainsi excellente. Les figures 8 et 9 montrent, à titre d'exemple, la qualité de l'ajustement par moindre carré du modèle théorique aux lignes de raies expérimentales pour les gradients de champ électrique Zp12 et Zp31.

Les valeurs de  $\eta, e^2 Qq, \theta_{x_0}, \phi_{x_0}, \alpha_{x_0}$  et les cosinus directeurs des Zpij ainsi calculés sont reportés dans le Tableau 1. Les valeurs plus élevées des paramètres d'asymétrie  $\eta_{31}, \eta_{32}, \eta_{41}$  et  $\eta_{42}$  révèlent que les chlores 31, 32, 41 et 42 ont des contacts C1 ... C1 plus forts que les chlores 11, 12, 21 et 22. Le Tableau 2 reporte les angles entre toutes les orientations Zpij. Les valeurs entre les Zp3j et Zp4j sont en accord parfait avec ceux de Mano, par contre, certaines différences apparaissent pour les gradients Zp1j et Zp2j. Il est possible que le monocristal ait bougé dans le goniomètre lors de l'investigation des fréquences  $\nu_1$  et  $\nu_2$  car les orientations Zp1j et Zp2j ne reflètent plus correctement la symétrie  $C_2$  attendue pour la molécule, alors que c'est le cas pour Zp3j et Zp4j. Cette disymétrie apparaît par exemple lorsque l'on considère les angles :

$$\begin{aligned} 11 \frown 21 &= 111.87 \neq 12 \frown 22 = 105.87 \\ 31 \frown 41 &= 104.60 \approx 32 \frown 42 = 104.97 \end{aligned}$$

ajustement par moindre carré aux lignes de raies RQN Zeeman  $Z_{p12}$  de  $C_6Cl_8$

Fréquence (Pts)

Champ = 114 Gauss

122.0703 Hz/pt

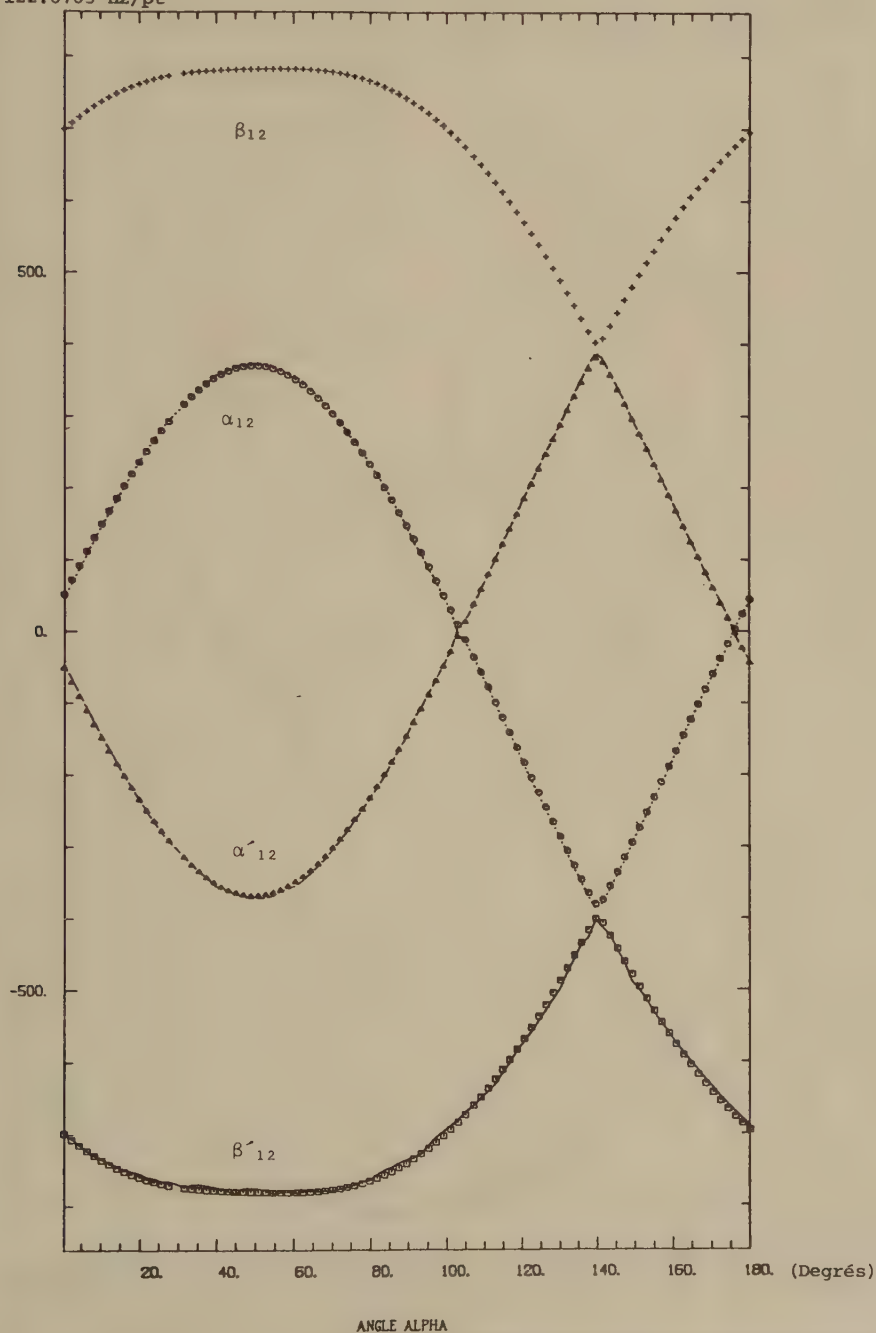


FIGURE 3

Ajustement par moindres carrés aux lignes de raies RQN Zeeman  $Z_{p32}$  de  $C_6Cl_8$

Fréquence (Pts)

Champ Zeeman = 114 Gauss

122.0703 Hz/pt

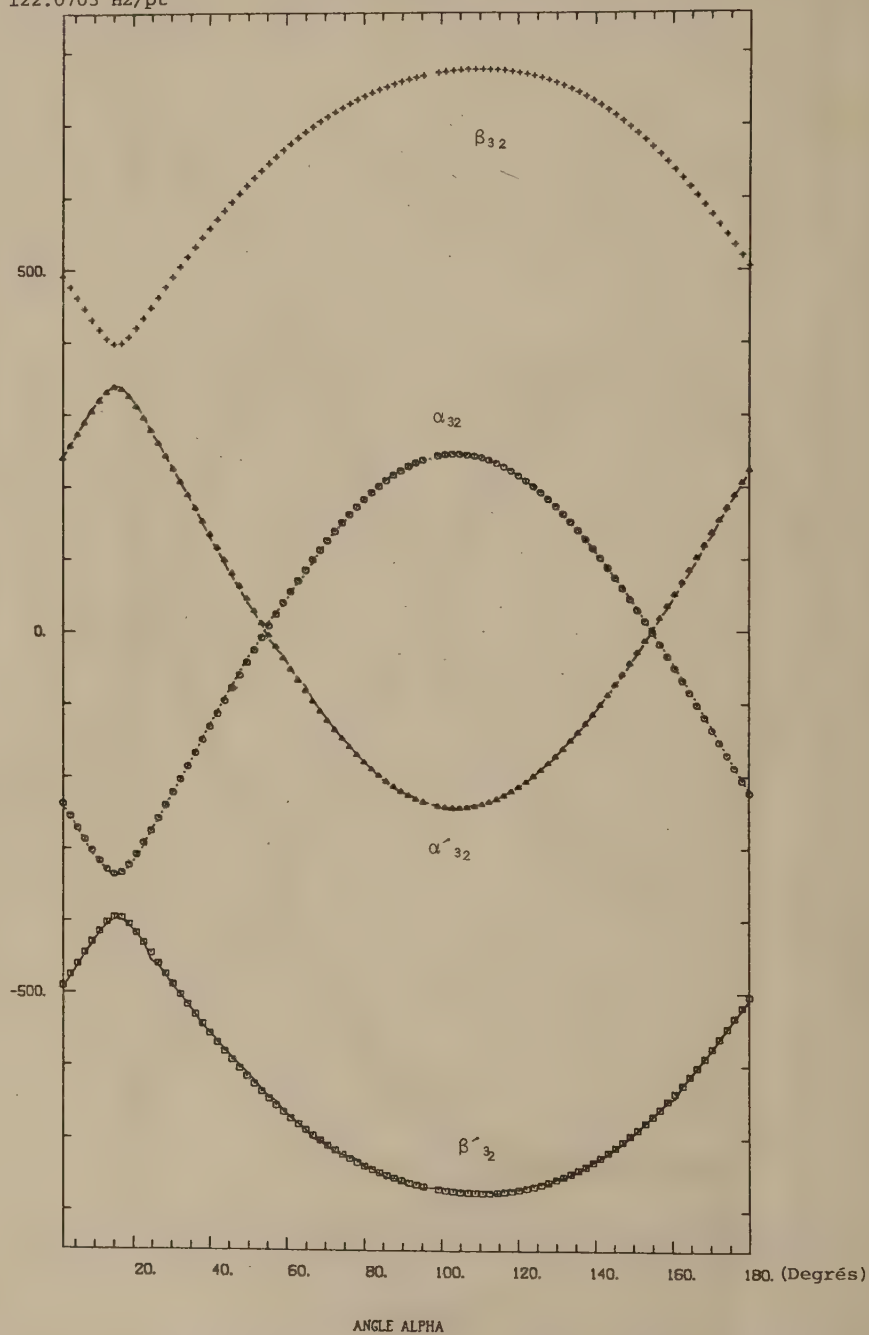


FIGURE 9



|           | $\eta$ | $e^2 Qq$ | $\theta_{xo}$ | $\phi_{xo}$ | $\alpha_{xo}$ | $X_L$   | $Y_L$    | $Z_L$    |
|-----------|--------|----------|---------------|-------------|---------------|---------|----------|----------|
| $Z_{p11}$ | 0.048  | 76346.69 | 54.53         | 42.48       | 68.6          | 0.5802  | - 0.7582 | - 0.2971 |
| $Z_{p12}$ | 0.056  | 76338.11 | 79.94         | 31.26       | 50.0          | 0.1746  | 0.7542   | 0.6329   |
| $Z_{p22}$ | 0.023  | 75843.31 | 40.06         | - 5.29      | 179.97        | 0.7654  | 0.0003   | - 0.6436 |
| $Z_{p21}$ | 0.020  | 75844.94 | 82.05         | - 0.524     | 179.84        | -0.1383 | - 0.0028 | 0.9903   |
| $Z_{p32}$ | 0.141  | 74415.83 | 60.7          | 73.2        | 105.7         | 0.4892  | 0.8395   | - 0.2359 |
| $Z_{p31}$ | 0.153  | 74372.40 | 84.79         | 56.1        | 122.3         | 0.0907  | - 0.8417 | 0.5321   |
| $Z_{p41}$ | 0.151  | 74328.08 | 35.35         | -26.62      | 179.07        | -0.8156 | 0.0094   | - 0.5784 |
| $Z_{p42}$ | 0.144  | 74353.48 | 20.11         | -24.09      | 181.94        | -0.939  | - 0.0116 | - 0.3436 |

|           | $Z_{p11}$ | $Z_{p12}$ | $Z_{p21}$ | $Z_{p22}$ | $Z_{p31}$ | $Z_{p32}$ | $Z_{p41}$ | $Z_{p42}$ |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $Z_{p11}$ | 0         | 131.2     | 111.87    | 50.57     | 57.80     | 106.42    | 107.97    | 115.72    |
| $Z_{p12}$ |           | 0         | 53.09     | 105.87    | 106.39    | 55.29     | 120.10    | 112.97    |
| $Z_{p21}$ |           |           | 0         | 138.01    | 58.88     | 107.68    | 117.39    | 102.15    |
| $Z_{p22}$ |           |           |           | 0         | 105.86    | 58.22     | 104.60    | 119.84    |
| $Z_{p31}$ |           |           |           |           | 0         | 141.99    | 112.94    | 104.97    |
| $Z_{p32}$ |           |           |           |           |           | 0         | 104.76    | 112.84    |
| $Z_{p41}$ |           |           |           |           |           |           | 0         | 15.29     |
| $Z_{p42}$ |           |           |           |           |           |           |           | 0         |

TABLEAU 2

XIII - 5     STRUCTURE FINE DES RAIES RQN

L'accumulation systématique d'un très grand nombre de balayages pour chaque orientation enregistrée a permis de révéler que les quatre raies Zeeman  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$  de chaque EFG ne sont pas simples, mais présentent une structure fine. La qualité du signal n'est cependant pas suffisante pour définir exactement le nombre de composantes de cette structure fine. Il apparaît généralement deux raies principales de même intensité, les autres, moins importantes, se laissent difficilement deviner et leur assignation est plus que douteuse.

Nous avons donc porté notre attention sur le doublet apparent en ignorant les autres composantes. La séparation fréquentielle est généralement plus importante sur les raies  $\beta$  et  $\beta'$  que  $\alpha$  et  $\alpha'$  et représente au maximum 1.15 KHz. La figure 10 représente, pour l'EFG  $Z_{p31}$ , l'espacement (amplifié) des doublets en fonction de l'angle de rotation du champ magnétique. Les figures 11 et 12 représentent, pour  $f_1$  et  $f_3$ , les raies d'absorption Zeeman dont la résolution a été augmentée en multipliant l'interférogramme par une fenêtre signal appropriée avant d'effectuer la Transformation de Fourier. En utilisant le programme HAMILE et sur la base de la géométrie la plus probable, nous avons simulé l'évolution angulaire des différents EFG.

En considérant pour simplifier que la structure fine résulte de l'interaction magnétique de deux chlorures, la séparation fréquentielle trouvée entre les deux composantes principales des multiplets calculés ne dépasse pas 320 Hz. On doit donc admettre que l'interaction magnétique dipôle-dipôle joue un rôle secondaire dans l'existence de cette structure fine et que l'effet principal résulte probablement d'une interaction magnétique directe via les électrons.

122.0703 Hz/pt

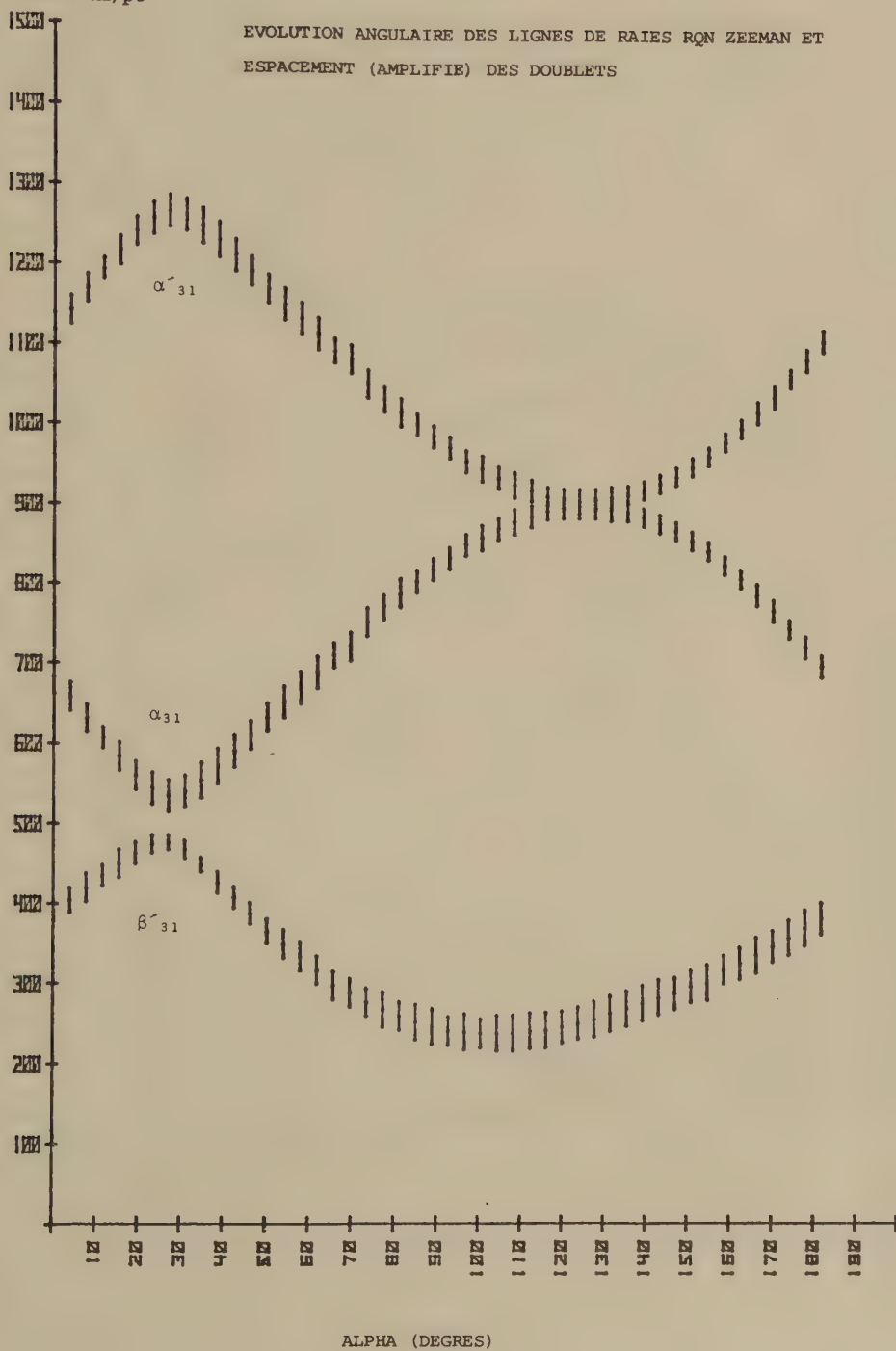
EVOLUTION ANGULAIRE DES LIGNES DE RAIES RQZ ZEEMAN ET  
ESPACEMENT (AMPLIFIE) DES DOUBLETS

FIGURE 11:  
STRUCTURE DES LIGNES DE RAIES RQZ ZEEMAN DONT LA RESOLUTION A ETE AUGMENTEE  
PAR FILTRAGE NUMERIQUE.

Transition  $f_1 = 38187$  Khz      Chlore 11 et 12

Champ Zeeman = 114 Gauss.

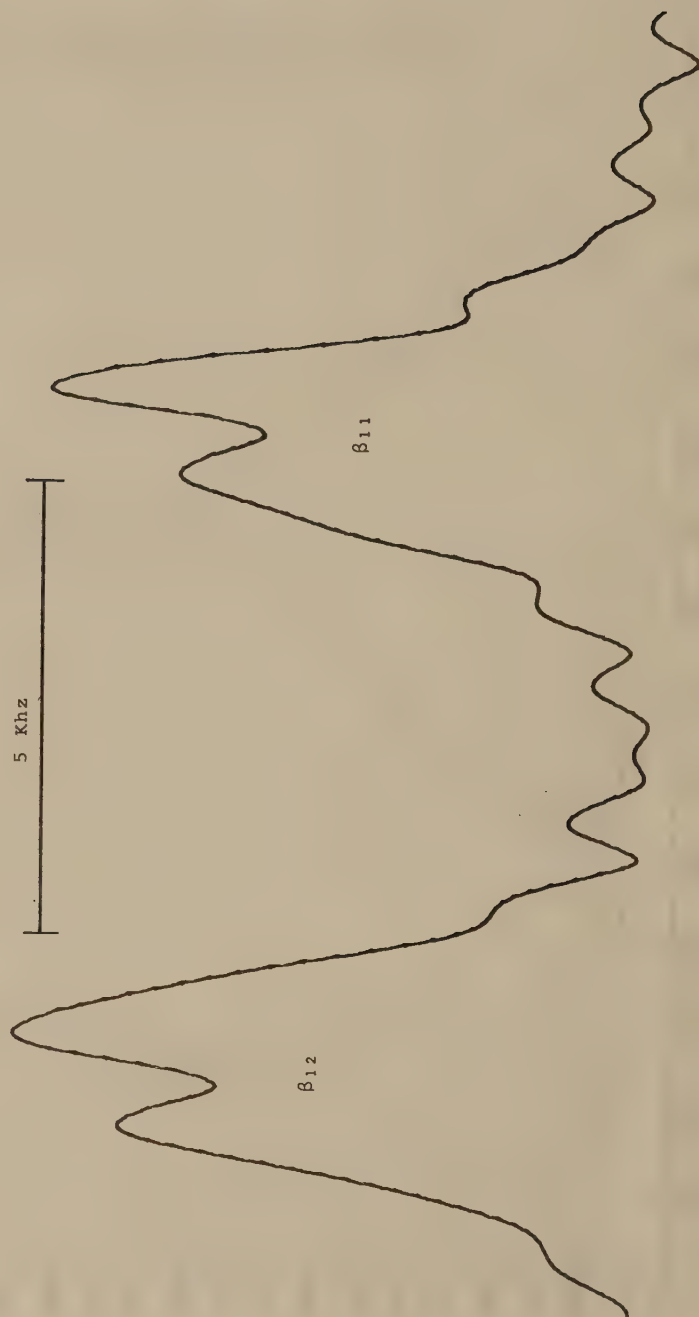


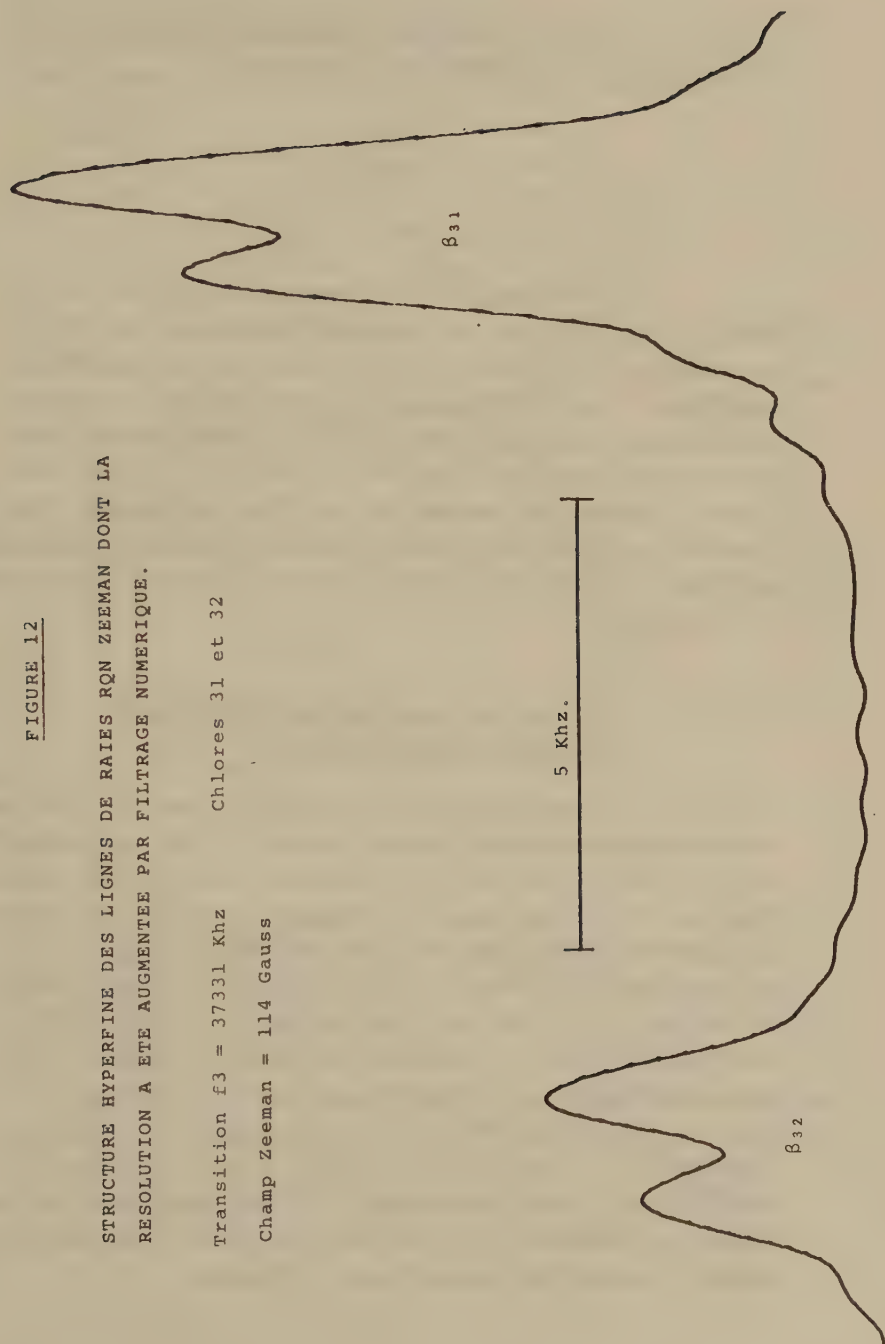
FIGURE 12

STRUCTURE HYPERFINE DES LIGNES DE RAIES RQZ ZEEMAN DONT LA  
RESOLUTION A ETE AUGMENTEE PAR FILTRAGE NUMERIQUE.

Transition  $f_3 = 37331$  Khz

Chlores 31 et 32

Champ Zeeman = 114 Gauss



Il est à remarquer que pour un groupe Cl-c-cl on a les situations isotopiques suivantes :

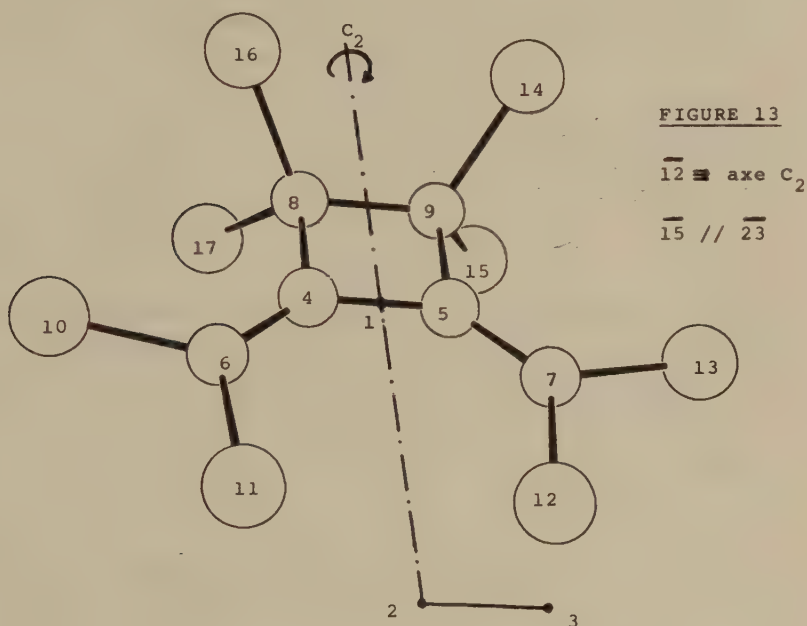
|    |    |    |        |
|----|----|----|--------|
| a) | 35 | 35 | 57 %   |
| b) | 35 | 37 | 18,5 % |
| c) | 37 | 35 | 18,5 % |
| d) | 37 | 37 | 6 %    |

En considérant la résonance quadripolaire du chlore 35, on voit que les mélanges isotopiques a) et b) sont dans le rapport 3 à 1 ce qui, dans une interprétation simplifiée, d'une origine de nature isotopique du doublet apparent, donnerait un doublet dont l'intensité des composantes serait également dans le rapport 3 à 1. L'explication de l'origine du doublet par un effet isotopique n'est cependant pas à exclure, mais le mécanisme de son intervention doit être analysé dans le cadre de la théorie quantique des vibrations.

#### XIII - 6 ETUDE PAR LES METHODES SEMI-EMPIRIQUES DES ORBITALES MOLECULAIRES

Ces méthodes de calcul déterminent la distribution électronique des molécules isolées, elles ne tiennent donc pas compte des contacts intermoléculaires. Pour pouvoir faire une étude comparative raisonnable, nous avons calculé la géométrie qui minimise l'énergie dans le cas de la paramétrisation de Dewar, en utilisant le programme MINDO3. Les angles ajustés lors de cette minimisation sont indiqués sur la figure 13. La géométrie initiale (avant la minimisation) a été déterminée à partir des résultats RQN Zeeman et des valeurs de la littérature pour des molécules apparentées. La symétrie est choisie  $C_2$  en accord avec les résultats de l'étude aux rayons X et des études RQN pure et Zeeman. Cette symétrie a l'avantage de diviser par deux le nombre de paramètres géométriques à ajuster.

Pour définir des paramètres géométriques, nous utilisons ici la méthode des coordonnées internes utilisée par Dewar et bien d'autres. La numérotation des noyaux est indiquée sur la figure 13.



Les atomes 1, 2 et 3 sont des atomes fictifs et servent à définir le système d'axes orthonormaux  $X_L$ ,  $Y_L$  et  $Z_L$ . La minimalisation porte sur toutes les liaisons de la molécule, ainsi que sur les angles de liaisons  $\delta_1 = 1-4-6$ ,  $\beta_2 = 4-6-11 = 4-6-10$ ,  $\gamma_1 = 1-4-8$ ,  $\beta_3 = 4-8-16 = 4-8-17$  (et leur symétrique selon  $C_2$ ) et sur les angles dièdres  $\alpha_2 = 4-1-2-3$ ,  $\delta_2 = 6-4-1-2$ ,  $\delta_3 = 8-4-1-2$ ,  $\delta_4 = 10-6-4-1$  et  $\delta_5 = 16-8-4-1$ , le résultat de la minimalisation est reporté dans le tableau 3.



| A<br>(I) | LL<br>(J : I) | AL<br>k : J : I | AD<br>L : k : J : I | J | K | L | coordonnées cartésiennes<br>X Y Z |          |          |
|----------|---------------|-----------------|---------------------|---|---|---|-----------------------------------|----------|----------|
| 1        |               |                 |                     |   |   |   | .00000                            | .00000   | .00000   |
| 2        | 1.0000        |                 |                     | 1 |   |   | 1.00000                           | .00000   | .00000   |
| 3        | 1.0000        | 90.000          |                     | 2 | 1 |   | 1.00000                           | 1.00000  | .00000   |
| 4        | .7609 *       | 90.000          | 171.230 *           | 1 | 2 | 3 | -.00000                           | -.75201  | .11601   |
| 5        | .7609         | 90.000          | -8.770              | 1 | 2 | 3 | -.00000                           | .75201   | -.11601  |
| 6        | 1.3394 *      | 136.676 *       | .232 *              | 4 | 1 | 2 | .91897                            | -1.71556 | .26089   |
| 7        | 1.3394        | 136.676         | .232                | 5 | 1 | 2 | .91897                            | 1.71556  | -.26089  |
| 8        | 1.5182 *      | 90.168 *        | -179.891 *          | 4 | 1 | 2 | -1.51823                          | -.75597  | .11954   |
| 9        | 1.5182        | 90.168          | -179.891            | 5 | 1 | 2 | -1.51823                          | .75597   | -.11954  |
| 10       | 1.7331 *      | 124.320 *       | -180.065 *          | 6 | 4 | 1 | .54811                            | -3.38876 | .51888   |
| 11       | 1.7339 *      | 126.839 *       | -360.065            | 6 | 4 | 1 | 2.64181                           | -1.52283 | .22569   |
| 12       | 1.7339        | 126.839         | -360.065            | 7 | 5 | 1 | 2.64181                           | 1.52283  | -.22569  |
| 13       | 1.7331        | 124.320         | -180.065            | 7 | 5 | 1 | .54811                            | 3.38876  | -.51888  |
| 14       | 1.7860 *      | 115.181 *       | -119.677 *          | 9 | 5 | 1 | -2.27845                          | 1.76293  | 1.14452  |
| 15       | 1.7850 *      | 115.181         | 119.677             | 9 | 5 | 1 | -2.27270                          | 1.33441  | -1.63031 |
| 16       | 1.7850        | 115.181         | 119.677             | 8 | 4 | 1 | -2.27270                          | -1.33441 | 1.63031  |
| 17       | 1.7860        | 115.181         | -119.677            | 8 | 4 | 1 | -2.27845                          | -1.76293 | -1.14452 |

A = numéro de l'atome, LL = longueur de liaison, AL = angle de liaison, AD = angle dièdre

Remarquons en particulier que les valeurs des angles Cl-C-Cl obtenues sont :

$$\gamma_1 = 10-6-11 = 12-7-13 = 108.84$$

$$\gamma_2 = 14-9-15 = 16-8-17 = 103.67$$

soit des valeurs plus petites, mais qui évoluent dans le même sens que celles obtenues par les études RQN Zeeman.

Les distances Cl ... Cl les plus courtes sont :

$$14-15 = 16-17 = 2.81 \text{ \AA}$$

$$10-11 = 12-13 = 2.82 \text{ \AA}$$

$$11-12 = 3.08 \text{ \AA}$$

$$15-17 = 3.14 \text{ \AA}$$

Elles sont toutes quatre plus courtes que la distance Cl ... Cl de Van der Waals (3.6 Å) et révèlent des contacts intramoléculaires importants qui influent sur les paramètres d'asymétrie. Elles permettent de plus aux interactions magnétiques dipôle-dipôle de se manifester plus intensément, puisque l'effet varie en  $1/r^3$ . En ce qui concerne les paramètres d'asymétrie, ces distances suggèrent une augmentation plus forte pour les EFG  $Zp_{41}$  et  $Zp_{42}$  que pour  $Zp_{31}$  et  $Zp_{32}$ , ce qui n'est pas révélé par les études RQN Zeeman. Il est donc possible que les contacts intermoléculaires soient suffisamment importants pour inverser l'effet attendu.

L'angle  $\alpha_2$  de torsion du cycle à quatre carbones est de 8.77 degrés. Cette valeur est probablement assez semblable en phase solide. L'étude RQN Zeeman ne donnant que les orientations relatives des  $Zp_i$  ne permet aucune information en ce qui concerne la structure des cycles à quatre carbones et il est peu probable qu'en phase solide ce dernier soit plan comme le suggère Mano /1/.

Sur la base des densités électroniques obtenues par chacune des méthodes d'orbitales moléculaires utilisées, les orientations relatives des  $Zp$ , les paramètres d'asymétrie  $\eta$  et les valeurs absolues des constantes de couplage quadripolaire  $e^2 Qq$  ont été calculés.

Le tableau suivant présente les valeurs de  $\eta$  et  $|e^2_{Qq}|$  calculées sur la base des résultats obtenus par IEHT, CNDO2, CNDOBW, MINDO3, INDO, ainsi que les valeurs expérimentales obtenues par Mano /1/. Les valeurs obtenues en utilisant CNDO1 ne sont pas indiquées ici car elles sont très proches de celles de CNDO2. Les valeurs indiquées pour CNDO2, IEHT et INDO résultent de l'utilisation d'une base étendue s,p,d, alors que pour MINDO3 et CNDOBW seules les orbitales atomiques s et p ont été utilisées. La comparaison des paramètres d'asymétrie montre que chaque méthode donne des valeurs relatives satisfaisantes, mais nettement inférieures aux valeurs expérimentales. Les constantes quadripolaires sont toutes sous-évaluées, sauf pour CNDO2 où elles sont sur-évaluées; seules les méthodes IEHT, CNDO2 et INDO donnent des valeurs relatives satisfaisantes. Les valeurs particulièrement faibles des constantes  $e^2_{Qq}$  obtenues par IEHT sont étonnantes; le programme sera vérifié par des calculs ultérieurs.

|                 | IEHT       |              | CNDO2      |              | CNDOBW     |              |
|-----------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|
|                 | $\eta(\%)$ | $ e^2_{Qq} $ | $\eta(\%)$ | $ e^2_{Qq} $ | $\eta(\%)$ | $ e^2_{Qq} $ |
| Zp <sub>1</sub> | 2.17       | 47004        | 0.83       | 84715        | 1.08       | 63542        |
| Zp <sub>2</sub> | 2.15       | 46639        | 0.84       | 84775        | 1.09       | 63659        |
| Zp <sub>3</sub> | 12.3       | 46575        | 3.1        | 82237        | 4.6        | 63947        |
| Zp <sub>4</sub> | 11         | 46592        | 2.3        | 82117        | 4.3        | 63253        |

|                 | MINDO3     |              | INDO       |              | Résultats MANO |              |
|-----------------|------------|--------------|------------|--------------|----------------|--------------|
|                 | $\eta(\%)$ | $ e^2_{Qq} $ | $\eta(\%)$ | $ e^2_{Qq} $ | $\eta(\%)$     | $ e^2_{Qq} $ |
| Zp <sub>1</sub> | 0.91       | 65266        | 1.56       | 66423        | 2.5            | 76410        |
| Zp <sub>2</sub> | 0.92       | 65403        | 1.57       | 66489        | 2              | 75905        |
| Zp <sub>3</sub> | 4.0        | 66489        | 4.83       | 64247        | 15.25          | 74410        |
| Zp <sub>4</sub> | 3.4        | 65706        | 4.43       | 64062        | 14.75          | 74400        |

Les angles  $\gamma_1$ , et  $\gamma_2$ , entre les gradients de champ électrique  $Z_p$  correspondant aux angles de liaisons  $\gamma_1 = 10-6-11$  et  $\gamma_2 = 14-9-15$  valent

|             | IEHT  | CNDO2 | CNDOBW | MINDO3 | INDO  | MANO  |
|-------------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| $\gamma_1'$ | 107.7 | 110   | 108.7  | 106.8  | 108.9 | 112.7 |
| $\gamma_2'$ | 126.7 | 105.7 | 104.5  | 101.3  | 103.2 | 108   |

Nous constatons d'une manière générale que les orientations des  $Z_{pi}$  calculées sont très proches des directions des liaisons, ce qui se répercute sur les différences  $\gamma_1'$  et  $\gamma_2'$  entre les  $Z_{pi}$  :

$$\gamma_1' \approx \gamma_1 \text{ et } \gamma_2' \approx \gamma_2$$

sauf pour IEHT.

#### REFERENCES

- /1/ MANO K., J. Magn. Res. 26, 393-401 (1977)
- /2/ HIROTSU K., (voir référence /1/)
- /3/ MASSON S., Université de Caen
- /4/ BREVARD C., LEHN J.M., p.728-9 (1968)
- /5/ HASHIMOTO M., MANO K., Bull. Chem. Soc. Jap., 45(3)  
706-9 (1972)
- /6/ AGRANAT I., HAYEK M., GILL D., Bull. Chem. Soc. Jap.,  
46(5), 1575-6 (1973)

XIV      RECHERCHE DES STRUCTURES FINES D'ORIGINE MAGNETIQUE  
PAR ETUDE RQN ZEEMAN DE L'ACIDE CHLOROACETIQUE

XIV - 1    INTRODUCTION

La raison pour laquelle nous avons porté notre choix sur la molécule d'acide chloroacétique ( $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ ) tient au fait qu'elle est à la fois suffisamment simple pour ne pas donner naissance à une structure fine complexe (si elle existe) et tout de même suffisamment générale pour ne pas être classée parmi les molécules d'exception du type  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{DCl}$ ,  $\text{FCl}$ , etc. Elle offre, de plus, l'avantage de ne présenter qu'un seul mélange isotopique important. Du point de vue magnétique, la structure fine attendue devrait résulter de l'action des deux protons du groupe  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  sur le chlore.

XIV - 2    STRUCTURE CRISTALLINE

La structure cristalline de  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$  a été déterminée par Kanters, Roelofsen et Feenstra /1,2/. L'acide chloroacétique existe dans trois phases distinctes (Aumera et Minangoy /3/) :

- phase  $\alpha$  : stable à température ambiante,  
point de fusion :  $64^\circ \text{C}$
- phase  $\beta$  : métastable à température ambiante,  
point de fusion :  $54^\circ \text{C}$
- phase  $\gamma$  : métastable à température ambiante,  
point de fusion :  $51^\circ \text{C}$ .

Bien qu'un monocristal de chacune des trois phases ait été obtenu, seul celui de la phase  $\beta$  a fait l'objet d'une étude RQN Zeeman par nos soins. Dans sa phase  $\beta$ , l'acide chloroacétique cristallise dans le système orthorhombique, le groupe d'espace est  $\text{P2}_1/\text{c}$ ,  $a = 4.635$  (10),  $b = 12.974$  (24),  $c = 6.686$  (16) Å,  $\beta = 107.93$  (19) $^\circ$ ,  $z = 4$ .

La structure se présente sous forme de dimères cycliques, formés par des liaisons hydrogènes (hydrogènes liés aux groupes carboxyliques) /1,2,4/.

#### XIV - 3 FORMATION DES MONOCRISTAUX

L'acide chloroacétique (Merck No 800412, mp = 61.3 - 62.3° C, bp = 189° C) est purifié par distillation puis par sublimation. Le produit étant hygroscopique, il est introduit dans les ampoules de verre coniques en travaillant dans une atmosphère d'azote anhydre. Le produit étant parfaitement stable au-dessus du point de fusion, la technique de la fusion de zone de Bridgman et Stockbarger est utilisée pour la formation des monocristaux. Un grand nombre d'essais furent nécessaires pour déterminer les conditions optimums de leur formation. Les trois phases cristallines  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ont été obtenues par cette méthode, cependant, ceux de la phase  $\alpha$  et  $\gamma$  se présentèrent chaque fois sous la forme de deux gros cristaux à peu près parallèles et l'étude Zeeman de l'un d'eux aurait exigé d'ouvrir l'ampoule de verre avec le risque de détruire le monocristal en l'exposant à l'humidité de l'air.

Dans un premier temps, nous avons choisi de porter notre attention sur un monocristal de la phase  $\beta$ , qui présente un aspect absolument transparent, incolore et sans le moindre défaut apparent. Son diamètre est de 10 mm et sa longueur dans la partie non conique de 3 cm.

#### XIV - 4 ETUDE RQN PURE ET ZEEMAN

Le spectre RQN pure de  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$  est bien connu : deux raies pour la phase  $\alpha$ , une raie pour la phase  $\beta$  et une raie pour la phase  $\gamma$ . Ces quatre fréquences permettent de déterminer sans la moindre équivoque la phase dans laquelle le monocristal cristallise.



L'étude RQN Zeeman des trois phases ayant déjà été présentée en 1963 par Hartman, Sillescu et Funke /5/ et la structure cristalline étant connue, l'investigation selon un seul axe de rotation pour la fréquence unique est suffisante. L'expérience est effectuée par gestion automatique et complète du système goniométrique et de l'acquisiteur de données NICOLET 1074 en utilisant le programme ASSEMBLEUR VARPAR. Les positions investiguées sont programmées à raison d'une tous les 2.5 degrés, le nombre de balayages est de l'ordre de 15000 à 20000 pour chaque orientation, ce qui représente 3 à 5 fois la capacité maximum du NICOLET. Le champ magnétique appliqué est de 122.77 gauss et la température de 21° C. Les interférogrammes stockés sur DECTape par le programme VARPAR sont ensuite traités par la série de programmes AUTRAT - AUTPAP - DISNOV - CONVER - FFTAUT et les spectres sont restitués sous la forme d'un dessin de leur module et du listing des positions et intensités.

La figure 1 représente le spectre RQN Zeeman pour la position angulaire  $\alpha = 153.9$  degrés. Il apparaît clairement qu'aucune structure fine n'est visible. Les raies  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta'$  relevées à partir des spectres, sont reportées en fonction de l'angle  $\alpha$ ; l'évolution des lignes de raies révèle alors deux EFGT différents, ce qui correspond bien à la structure cristalline.

L'ajustement du modèle théorique aux positions expérimentales des raies se fait en utilisant le programme FORTRAN ZEMRQN. Les figures 2 et 3 montrent la qualité de cet ajustement pour chacun des deux EFG. Les valeurs caractéristiques des deux EFGT sont :



Spectre RQN Zeeman de  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ , Chlore 35, ANGLE ALPHA = 153.9 degrés, Champ Zeeman = 122.77 Gauss

Fréquence d'excitation = 35621 Khz.  $f_0 = 35507$  Khz.



122.0703 Hz/pt

Fréquence (Pts)      Fréquence d'excitation = 35621 Khz,  $f_0 = 35506.7$  Khz  
122.0703 Hz/pt      Chlore 35      Champ Zeeman = 122.77 Gauss

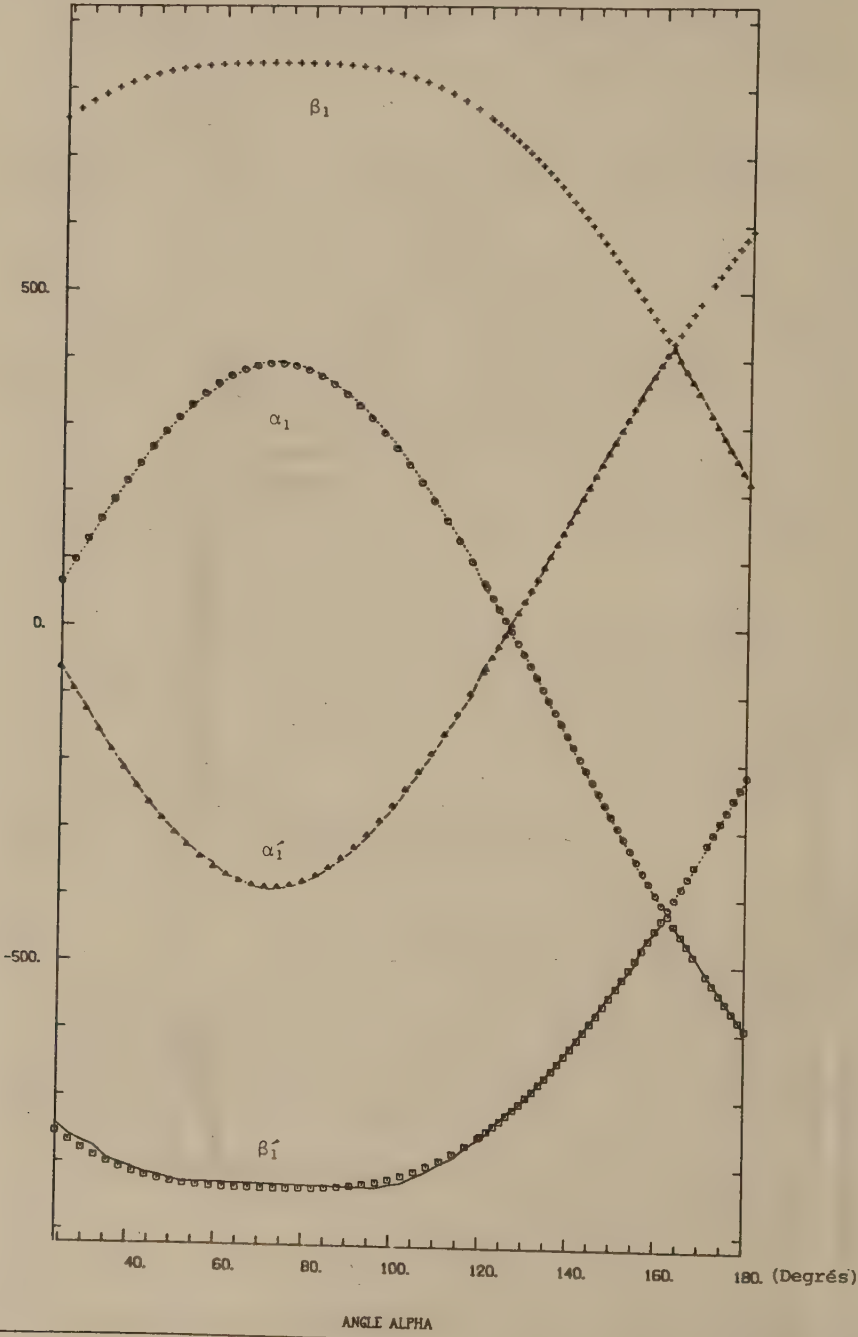


FIGURE 2

justement aux lignes de raies RQN Zeeman  $Z_{p2}$  de  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  par moindre carré

Fréquence (Pts)      Fréquence d'excitation = 35621 Khz,  $f_0 = 35506.7$  Khz  
 '22.0703 Hz/pt      Chlore 35      Champ Zeeman = 122.77 Gauss

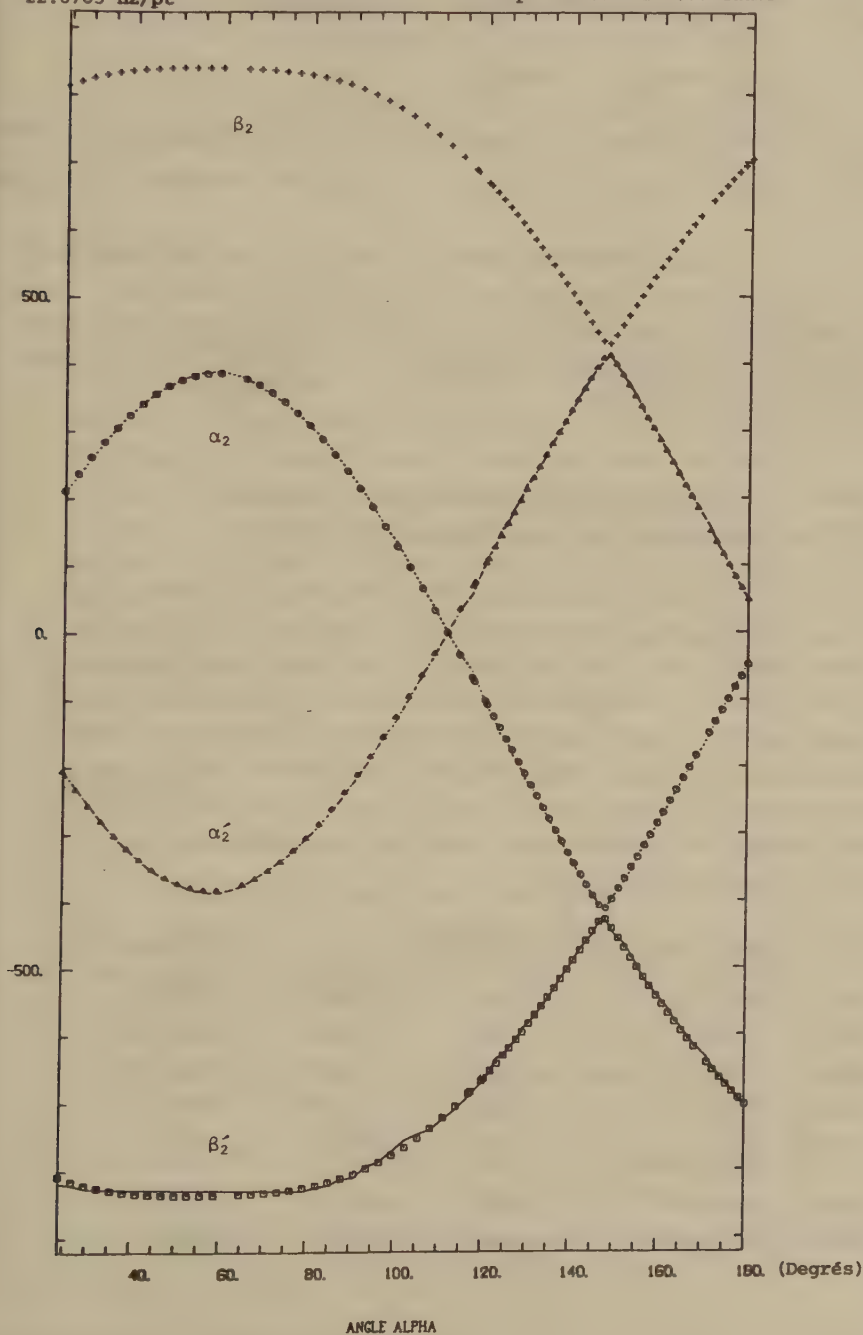


FIGURE 3

|        | - 470 -       |             |                |          |         |           |
|--------|---------------|-------------|----------------|----------|---------|-----------|
|        | $\nu_0$ (KHz) | $\eta$      | $e^2 Qq$ (KHz) |          |         |           |
| $Zp_1$ | 35506.7       | 0.019       | 71009.13       |          |         |           |
| $Zp_2$ | 35506.7       | 0.034       | 70999.72       |          |         |           |
|        | $\theta_{xO}$ | $\phi_{xO}$ | $\alpha_{xO}$  | $x_L$    | $y_L$   | $z_L$     |
| $Zp_1$ | 77.41         | 44.89       | -252.20        | 0.217973 | 0.92924 | -0.29834  |
| $Zp_2$ | 76.58         | 139.64      | -237.56        | 0.232087 | 0.82091 | -0.521769 |

La différence angulaire entre  $Zp_1$  et  $Zp_2$  vaut donc  $14.3^\circ$ , ce qui est en accord avec les  $14.5 \pm 1^\circ$  obtenus par Hartmann et collaborateurs, par contre les valeurs faibles mais non nulles des paramètres d'asymétrie ( $\bar{\eta} \approx 0.027$ ) n'avaient pas été mentionnées par eux.

#### XIV - 5 APPLICATION DES METHODES SEMI-EMPIRIQUES DU CALCUL DES ORBITALES MOLECULAIRES

Nous avons traité  $CH_2ClCOOH$  dans la géométrie de la phase  $\alpha$  par les méthodes CNDO2, CNDOBW et INDO. La méthode MINDO3 n'est pas utilisée ici car elle n'est pas paramétrisée pour les intégrales de résonance /6/ pour la paire d'atomes (O,Cl). C'est donc la géométrie déterminée par l'étude aux rayons X qui est utilisée pour les calculs d'orbitales moléculaires. Il faut être attentif au fait que, là aussi, ces calculs ne tiennent pas compte de l'environnement cristallin. Les résultats sont :

|        | paramétrisation   | orbitales atomiques | $\eta$ | $e^2 Qq$ (KHz) |
|--------|-------------------|---------------------|--------|----------------|
| CNDO2  | Santry            | sp                  | 0.0051 | 68452.8        |
| CNDO2  | Wolf              | sp                  | 0.0075 | 67677.8        |
| CNDO2  | Santry            | spd                 | 0.0030 | 83810.8        |
| CNDO2  | Wolf              | spd                 | 0.0035 | 86663          |
| CNDOBW | Boyd et Whitehead | sp                  | 0.0029 | 63359          |
| INDO   | Galasso           | sp                  | 0.009  | 67575          |
| INDO   | Galasso           | spd                 | 0.0086 | 69440          |

Le fait que le paramètre d'asymétrie est chaque fois sous-estimé ne révèle pas dans ce cas particulier une carence dans les méthodes d'OM choisies, mais provient de l'absence d'interactions intermoléculaires dans les calculs; ceci pourrait être modifié en introduisant un atome (par exemple un proton) à une distance intermoléculaire raisonnable du chlore.

#### CONCLUSION

L'étude Zeeman est en tout point en accord avec le comportement attendu, sauf en ce qui concerne la structure fine. Cet aspect est surprenant et nous envisageons d'effectuer un filtrage numérique systématique des interférogrammes expérimentaux obtenus. Ceux-ci sont de bonne qualité et si la structure fine existe, elle sera détectée. Si tel n'est pas le cas, la détection de la structure fine d'origine magnétique des raies quadripolaires Zeeman pour des groupes aussi conventionnels que  $\text{-CH}_2\text{Cl}$  est compromise. Il sera cependant nécessaire de confirmer ce résultat sur d'autres molécules du même type.

#### REFERENCES

- /1/ KANTERS J.A., ROELOFSEN, Acta Cryst. B 32, 3328-31 (1976)
- /2/ KANTERS J.A., ROELOFSEN, Acta. Cryst. B 32, 3331-3 (1976)
- /3/ AUMERA M., MINANGOY R., Bull. Soc. Chim. Fr.,  
1100-1107 (1948)
- /4/ KALYANARAMAN B., ATWOOD J.L., KISPERS L.D., J.C.S. Chem.  
Comm. p.715-6 (1976)
- /5/ HARTMANN H., SILLESCU H., FUNKE K.D., Z.Naturforschung,  
18a 974-7 (1963)
- /6/ BINGHAM R.C., DEWAR J.S., DONALD H. Lo, J.A.C.S. 97(6)  
p.1285-93 (1975)

XV ETUDE RQN ZEEMAN DES ECHANTILLONS POLYCRISTALLINS

XV - 1 INTRODUCTION

L'expérience RQN pure ne permettant pas la détermination du paramètre d'asymétrie d'EFG pour les noyaux de spin  $3/2$ , une investigation Zeeman est nécessaire. Etant donné que, pour un grand nombre de produits, la formation d'un monocristal est une opération difficile voire impossible, la technique des poudres a été appliquée depuis longtemps. Jusqu'à présent les résultats auxquels cette méthode a conduit ont rarement (parfois accidentellement) été en accord avec ceux des études d'échantillons monocristallins. Il y a à cela plusieurs raisons :

- Une poudre, dont la distribution des orientations est à la fois aléatoire et isotrope, n'est pas toujours obtenable.
- Le champ appliqué est généralement trop faible comparé aux largeurs naturelles des raies pour révéler les points caractéristiques et la déconvolution de l'enveloppe ne restitue pas toujours correctement l'information attendue.
- Les spectromètres à super-réaction c.w n'ont pas une bonne définition de la raie et leur sensibilité est insuffisante (à moins d'utiliser un averager) pour restituer convenablement le spectre Zeeman étalé de la poudre.
- Les méthodes de calcul et de simulation des spectres ne sont pas parfaites. Notre contribution à l'amélioration de cette technique porte sur les points suivants :
  - Développement de programmes d'ordinateur pour simuler, sans aucune approximation (diagonalisation de l'hamiltonien et investigation de la grille des orientations du champ de manière correcte et sur suffisamment de points (40000)) le spectre dans le cas :
    - a) d'un spin  $3/2$  seul
    - b) de deux spins  $3/2$  en interaction dipôle-dipôle et spin-spin.

- Etablissement d'une "bibliothèque" (sous forme de fichiers disques) de spectres théoriques de référence de haute qualité, en utilisant le programme a).
- Mesure sur des échantillons polycristallins, en utilisant un champ tel que le rapport  $R_{zL}$  de l'énergie Zeeman sur la largeur naturelle de la raie soit le plus grand possible (au-delà duquel le signal devient trop faible).

Ce choix d'un champ magnétique perturbateur aussi élevé que possible (environ 150 gauss) est basé sur l'idée que le spectre de poudre correspondant à un rapport  $R_{zL}$  maximum doit permettre de révéler clairement les points caractéristiques et cela, à des positions très voisines de celles obtenues sur un spectre de DIRAC théorique (correspondant au même  $\eta$ ). Dans la mesure où cette approche du problème se révélerait satisfaisante, la détermination approchée du paramètre d'asymétrie deviendrait un travail de routine simple.

#### XV - 2 SIMULATION ET CREATION DES FICHIERS "SPECTRES" DE REFERENCE.

##### a) un spin 3/2 :

Les spectres de poudre ont été simulés pour des valeurs de  $\eta$ , telles que

$$0 \leq \eta \leq 1 \quad \text{par saut de } 0.01.$$

Pour chacun d'eux la constante quadripolaire a été fixée à 70000 KHz et le champ magnétique à 100 gauss.\* Le nombre d'orientations investiguées est de 48181 sur un huitième de sphère (les autres huitièmes restituant le même spectre pour des raisons de symétrie de l'hamiltonien). Ce nombre élevé de points est indispensable, non seulement pour révéler parfaitement les 3 points (à double par symétrie) caractéristiques du spectre, mais aussi pour définir parfaitement la forme de l'enveloppe de ce même spectre.

\* Le noyau test choisi est le chlore 35.



Chaque spectre ainsi obtenu, qui est en fait un spectre de Dirac, est stocké comme sous-fichier d'un fichier disque plus général. Le programme CONVOL est ensuite utilisé pour restituer un spectre "naturel" en convoluant le spectre de Dirac avec une raie RQN pure théorique ou expérimentale. La comparaison avec les points caractéristiques se fait alors aisément.

#### b) deux spins 3/2

Nous avons effectué cette simulation pour déterminer l'influence des interactions magnétiques dipôle-dipôle et spin-spin sur le nombre et la position des points caractéristiques, ainsi que sur l'allure générale du spectre, ceci afin de voir si les résultats expérimentaux surprenants obtenus à ce jour pouvaient provenir d'une omission de ce point particulier.

La simulation (qui utilise un temps d'ordinateur nettement plus important que pour le cas d'un spin 3/2 unique, puisque l'hamiltonien à diagonaliser est de dimension  $16 \times 16$  et non pas  $4 \times 4$ ) ne montre en fait aucune modification d'importance, ces dernières étant interprétables en terme d'une convolution du spectre de Dirac pour un spin 3/2. Ainsi l'anisotropie des interactions magnétiques n'est pas déterminante sur l'allure générale du spectre lorsqu'on la compare à la précision réalisable des résultats expérimentaux.

En ce qui concerne le cas du spin unique  $I=3/2$ , les figures 1 à 11 donnent, à titre d'exemple, les spectres de Dirac simulés pour

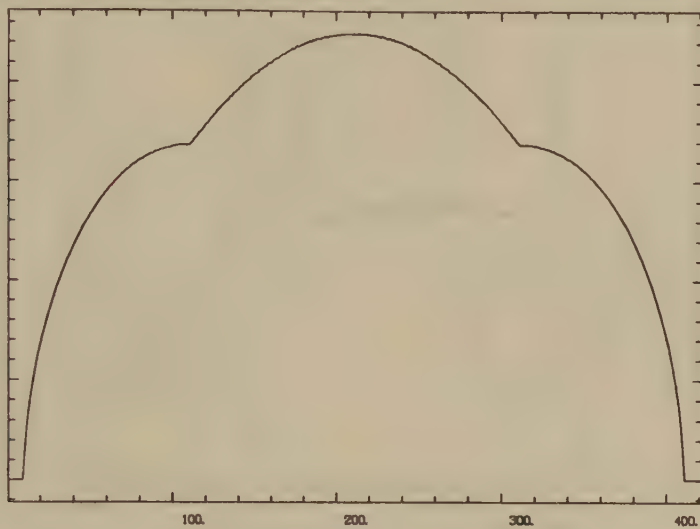
$$0 < \eta \leq 1 \quad \text{par pas de } 0.1$$

et les figures 12 à 16, les spectres simulés puis convolués (en utilisant le programme FORTRAN CONVOL) avec des raies lorentziennes de largeur différente.

Fréquence quadripolaire = 30000 khz, Champ Zeeman = 100 Gauss

INTENSITE

Paramètre d'asymétrie = 0.



FREQUENCE (PTS)

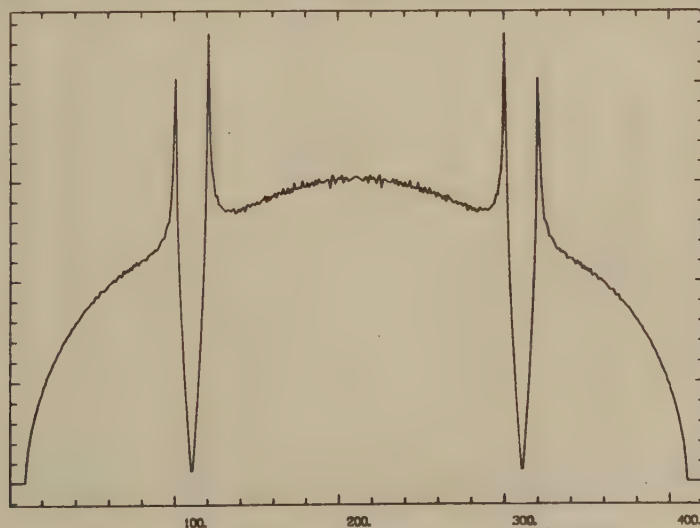
417.62 Hz/pt

FIGURE 2: SIMULATION DU SPECTRE RQN ZEEMAN D'UNE POUDRE, Chlore 35

Fréquence quadripolaire = 30000 khz, Champ Zeeman = 100 Gauss

INTENSITE

Paramètre d'asymétrie = 0.1



FREQUENCE (PTS)

417.62 Hz/pt

FIGURE 3: SIMULATION DU SPECTRE RQN ZEEMAN D'UNE POUDRE, Chlore 35  
Fréquence quadripolaire = 30000 khz, Champ Zeeman = 100 Gauss

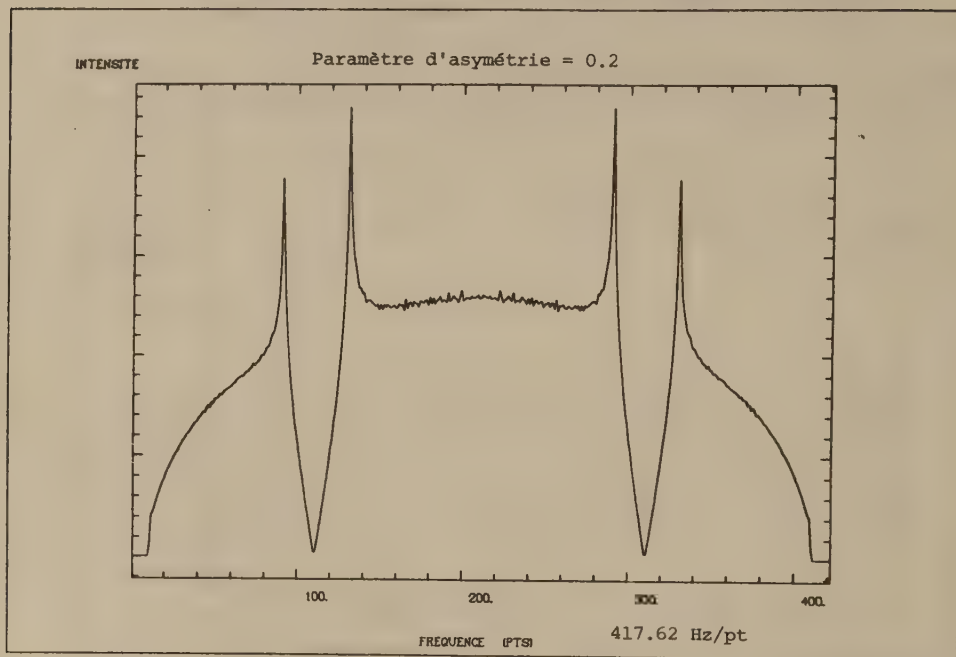
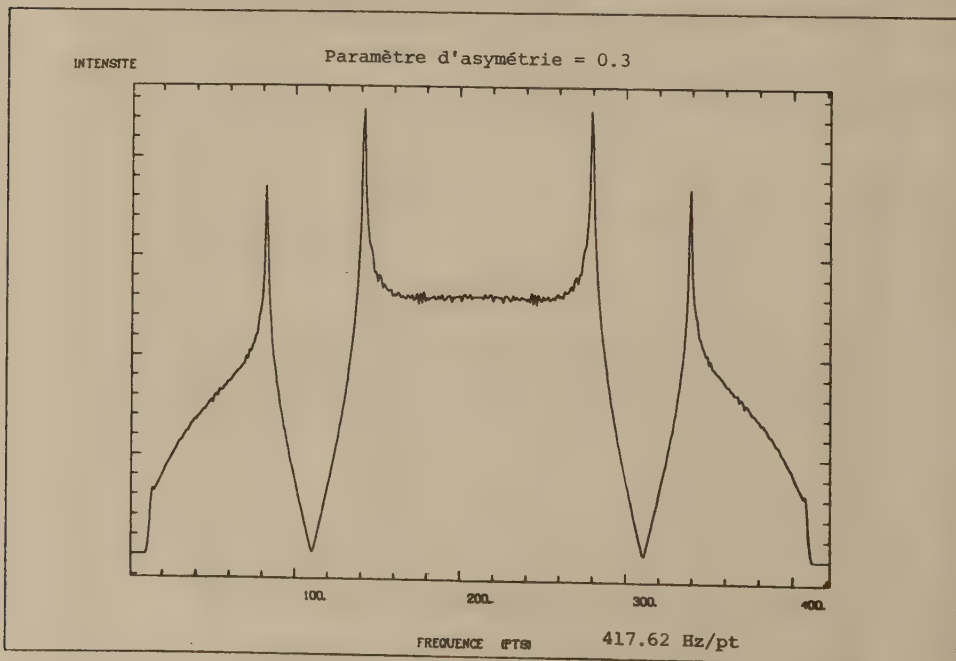


FIGURE 4: SIMULATION DU SPECTRE RQN ZEEMAN D'UNE POUDRE, Chlore 35  
Fréquence quadripolaire = 30000 khz, Champ Zeeman = 100 Gauss



Fréquence quadripolaire = 30000 khz, Champ Zeeman = 100 Gauss

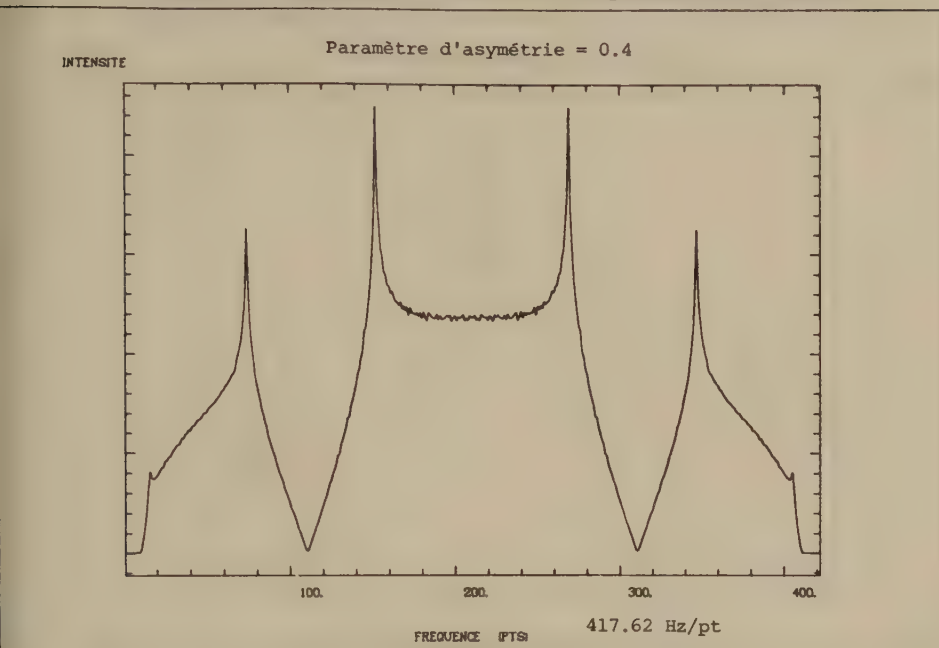


FIGURE 6: SIMULATION DU SPECTRE RQN ZEEMAN D'UNE POUDRE, Chlore 35

Fréquence quadripolaire = 30000 khz, Champ Zeeman = 100 Gauss

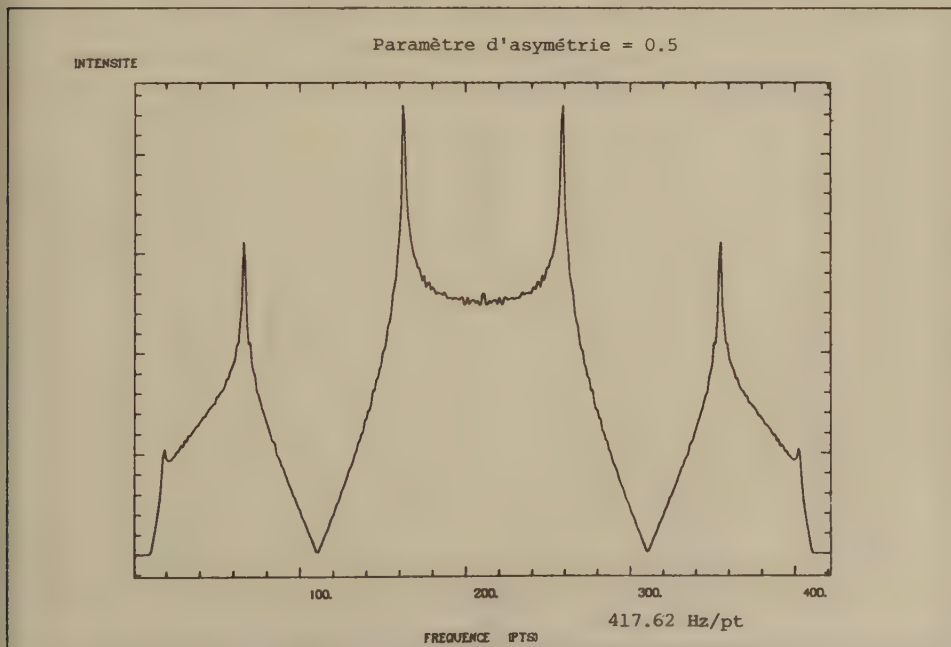


FIGURE 7: SIMULATION DU SPECTRE RQN ZEEMAN D'UNE POUDRE, Chlore 35  
fréquence quadripolaire = 30000 khz, Champ Zeeman = 100 Gauss

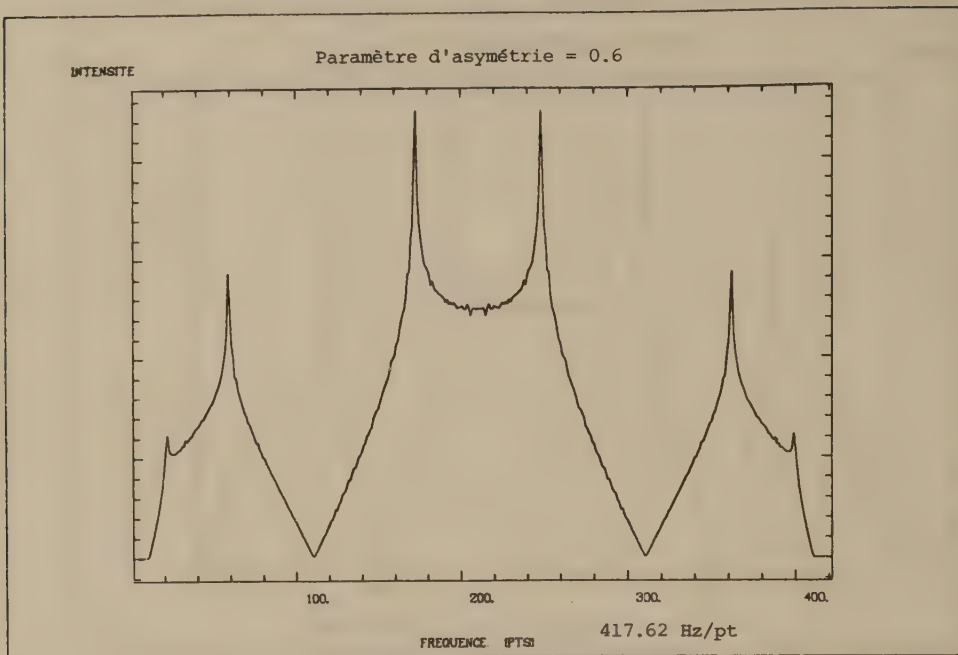


FIGURE 8: SIMULATION DU SPECTRE RQN ZEEMAN D'UNE POUDRE, Chlore 35  
Fréquence quadripolaire = 30000 khz, Champ Zeeman = 100 Gauss

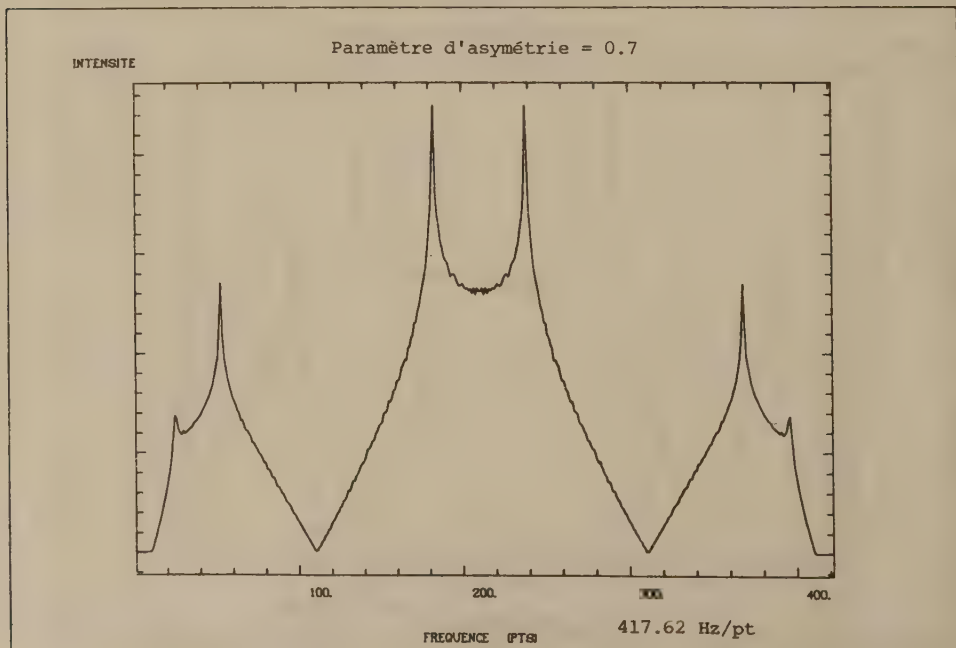


FIGURE 9: SIMULATION DU SPECTRE RQN ZEEMAN D'UNE POUDRE, Chlore 35  
Fréquence quadripolaire = 30000 khz, Champ Zeeman = 100 Gauss

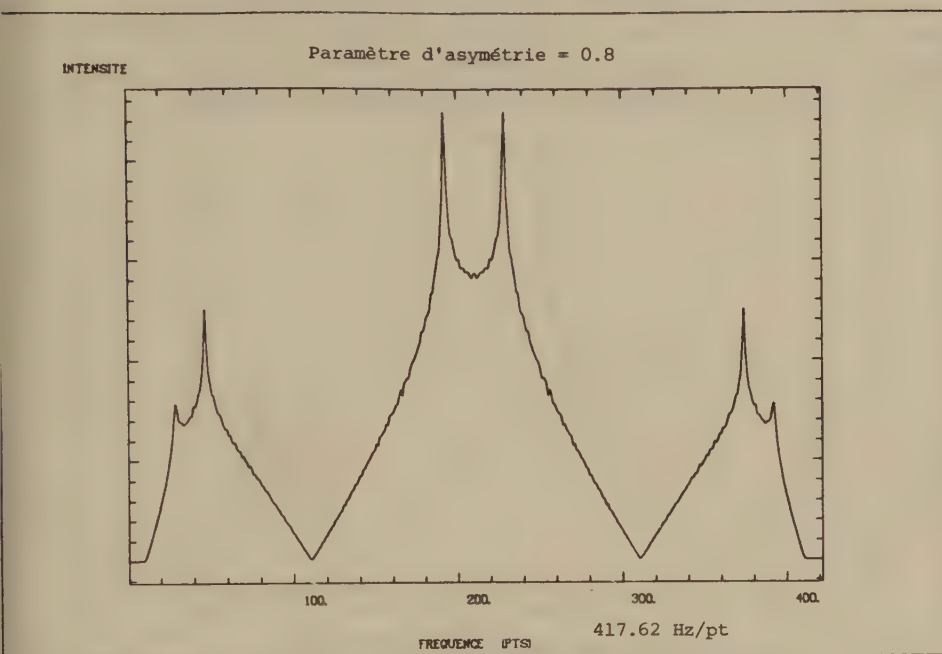


FIGURE 10: SIMULATION DU SPECTRE RQN ZEEMAN D'UNE POUDRE, Chlore 35  
Fréquence quadripolaire = 30000 khz, Champ Zeeman = 100 Gauss

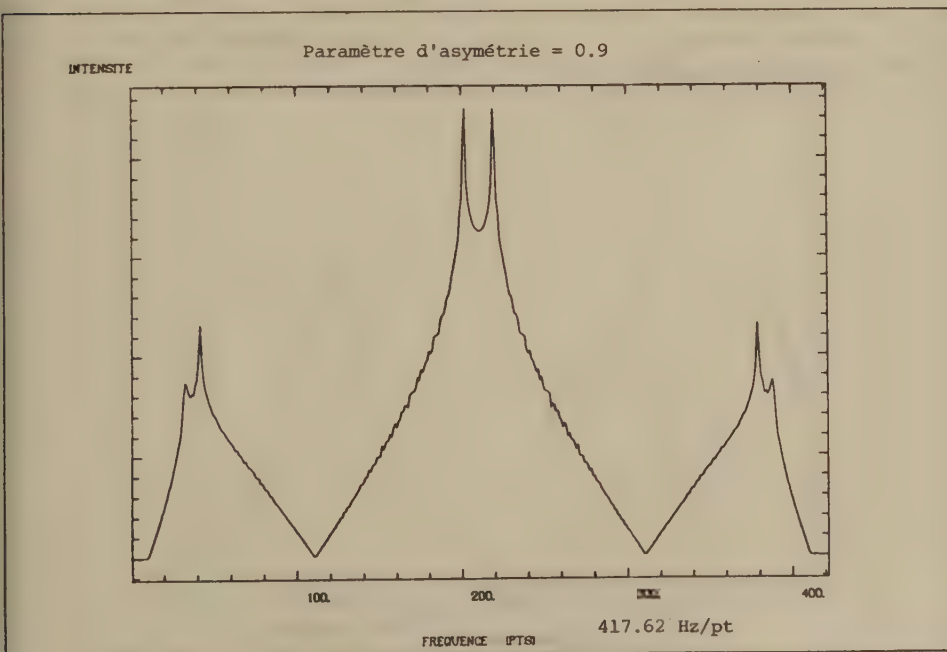


FIGURE 11: SIMULATION DU SPECTRE RQN ZEEMAN D'UNE POUDRE, Chlore 35  
Fréquence quadripolaire = 30000 khz, Champ Zeeman = 100 Gauss

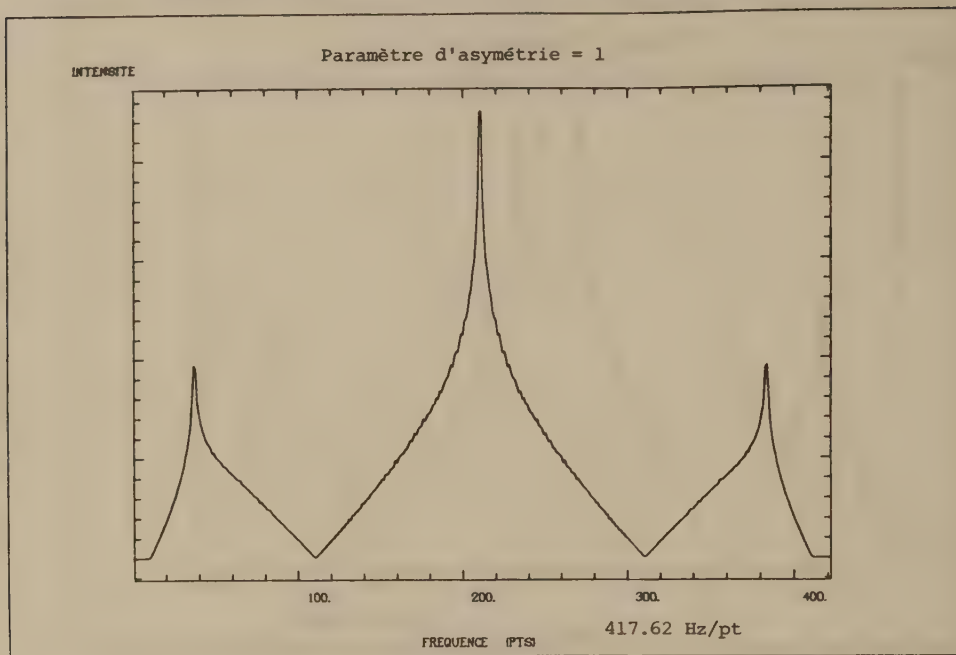


FIGURE 12: CONVOLUTION DU SPECTRE RQN ZEEMAN SIMULE D'UNE POUDRE, Chlore 35  
Fréquence quadripolaire = 30000 khz, Champ Zeeman = 100 Gauss

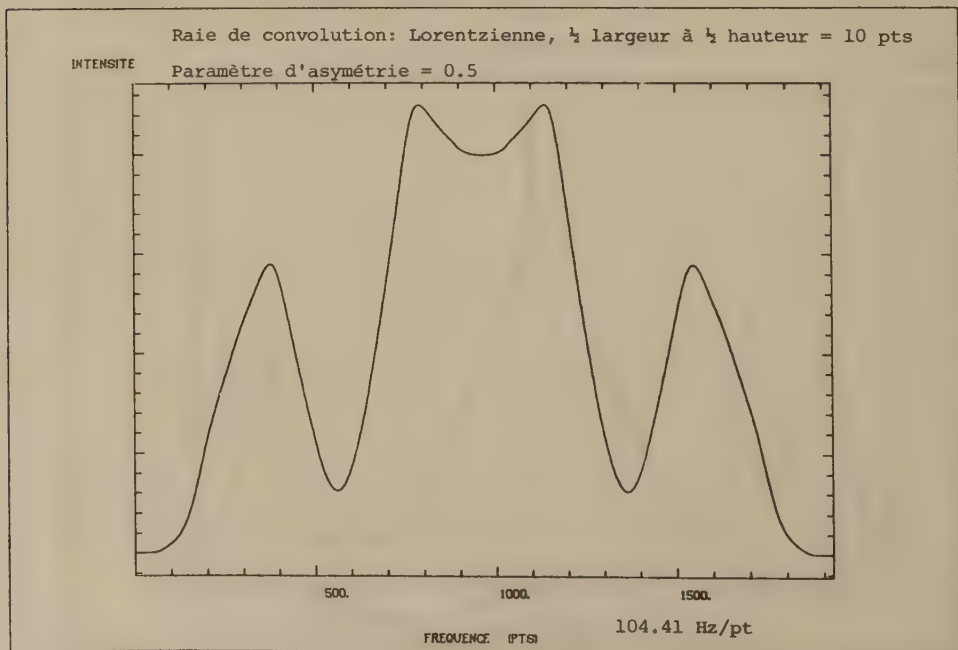




FIGURE 13: CONVOLUTION DU SPECTRE RQN ZEEMAN SIMULE D'UNE POUDRE, Chlore 35  
Fréquence quadripolaire = 30000 khz, Champ Zeeman = 100 Gauss

Raie de convolution: Lorentzienne avec  $\frac{1}{2}$  largeur à  $\frac{1}{2}$  hauteur = 20 pts  
Paramètre d'asymétrie = 0.5

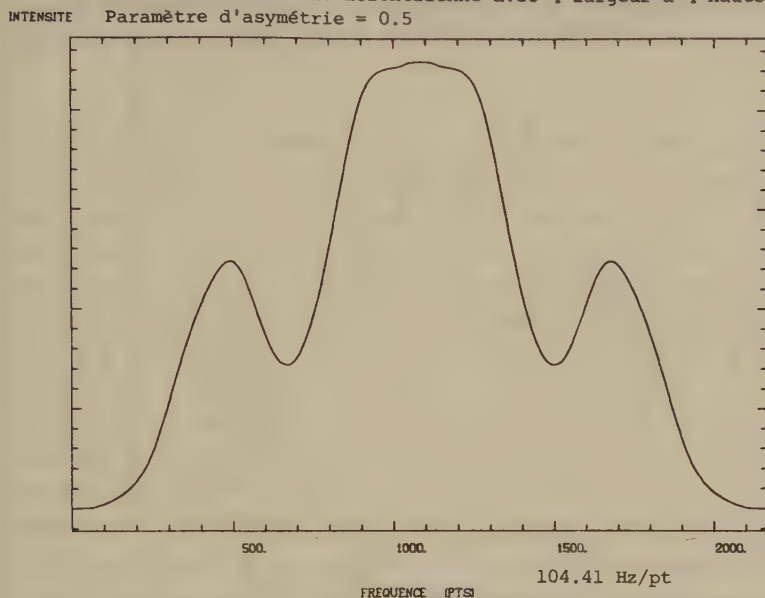


FIGURE 14: CONVOLUTION DU SPECTRE RQN ZEEMAN SIMULE D'UNE POUDRE, Chlore 35  
Fréquence quadripolaire = 30000 khz, Champ Zeeman = 100 Gauss

Raie de convolution: Lorentzienne avec  $\frac{1}{2}$  largeur à  $\frac{1}{2}$  hauteur = 40 pts  
Paramètre d'asymétrie = 0.5

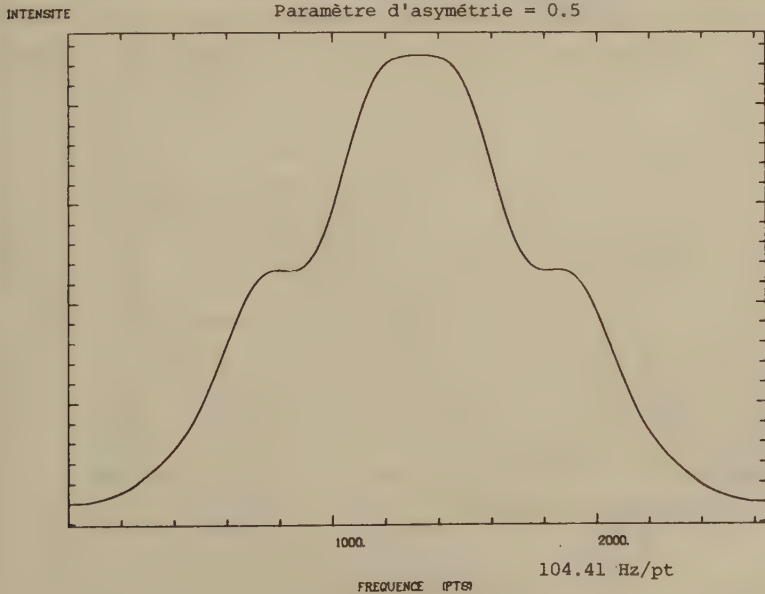


**FIGURE 15:** CONVOLUTION DU SPECTRE RQN ZEEMAN SIMULE D'UNE POUDRE, Chlore 35  
 Fréquence quadripolaire = 30000 khz, Champ Zeeman = 100 Gauss

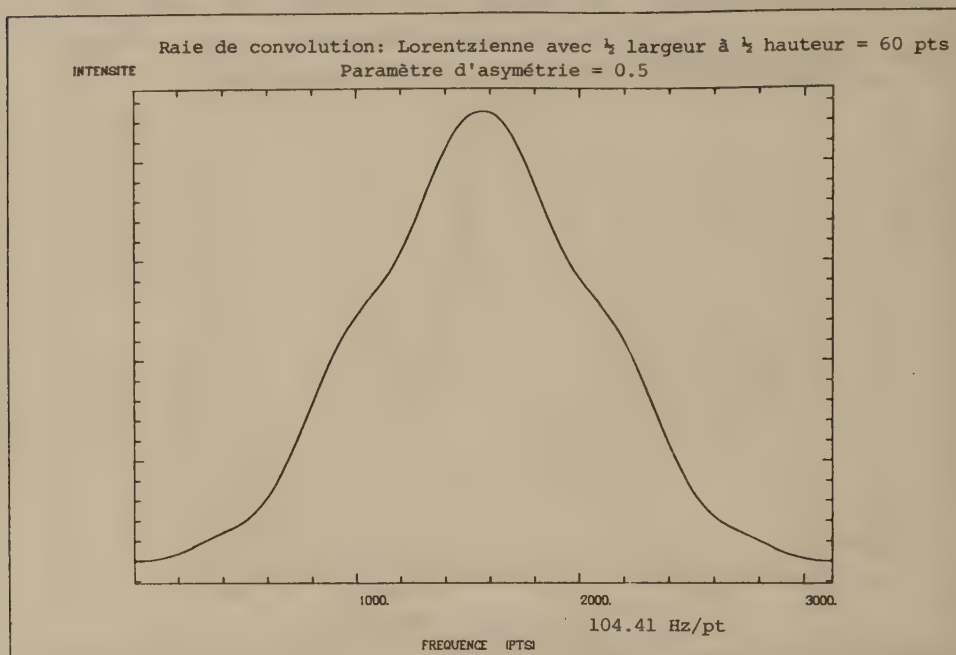
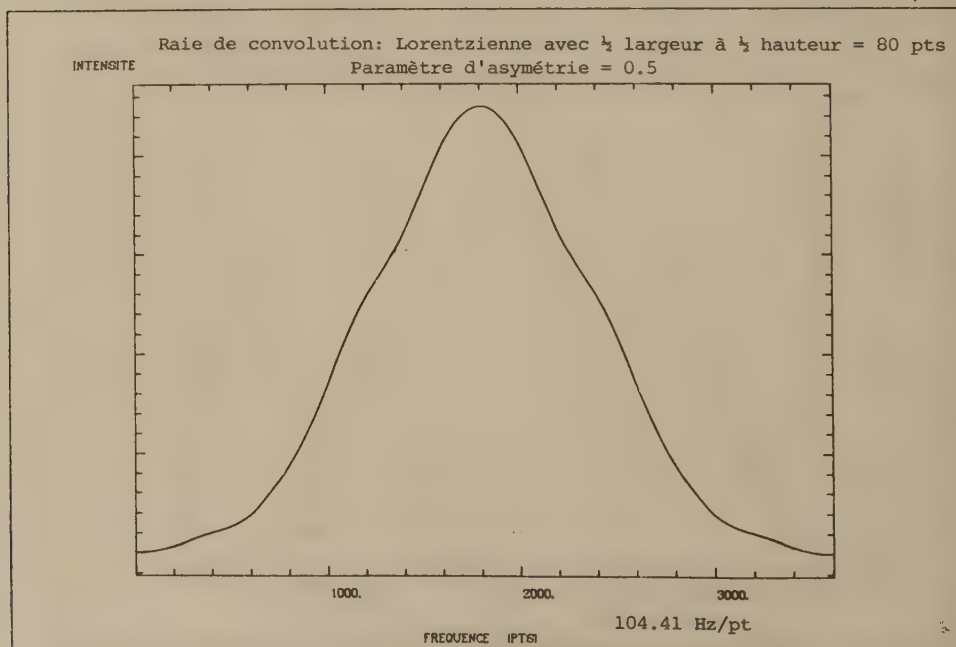


**FIGURE 16:** CONVOLUTION DU SPECTRE RQN ZEEMAN SIMULE D'UNE POUDRE, Chlore 35  
 Fréquence quadripolaire = 30000 khz, Champ Zeeman = 100 Gauss



Le Tableau 1 et la figure 17 résument les résultats des simulations avec le programme POUDRE en présentant, pour les valeurs de  $\eta$

telles que  $0 < \eta < 1$  par pas de 0.01,

les positions des points caractéristiques  $\omega+-$ ,  $\omega++$  et  $\omega3+$  exprimés en unité de fréquence réduite. En considérant que la précision de notre simulation est donnée par le "pas"  $\Delta f = 0.010$  de l'échantillonnage utilisé pour la grille de fréquence, nous remarquons que les différences entre les valeurs  $\omega+-$ ,  $\omega++$ ,  $\omega3+$  de notre simulation et celles calculées avec les relations 4-7 à 4-13 (chapitre 4) de Brooker sont inférieures à  $\Delta f/2$ .

Lorsque le rapport  $R_{zL}$  est faible, l'analyse rigoureuse des spectres de poudre ne se fait pas par comparaison avec les valeurs  $\omega+-$ ,  $\omega++$  et  $\omega3+$  mesurées sur les spectres simulés, mais avec les valeurs mesurées sur les mêmes spectres, après qu'ils aient été convolués avec la raie RQN pure. Pour une telle étude, nous suggérons aux personnes intéressées d'établir une série de tableaux identiques au Tableau 1, mais pour des raies lorentziennes, gaussiennes (ou autres) de différentes largeurs. Ces tableaux doivent permettre une appréciation rapide et précise des paramètres d'asymétrie. Nous suggérons également de reporter le point minimum qui, pour un spectre de Dirac, se trouve à la fréquence de larmor, mais se déplace en fonction de la forme et de la largeur de la raie de convolution.

#### XV - 3 MESURES EXPERIMENTALES

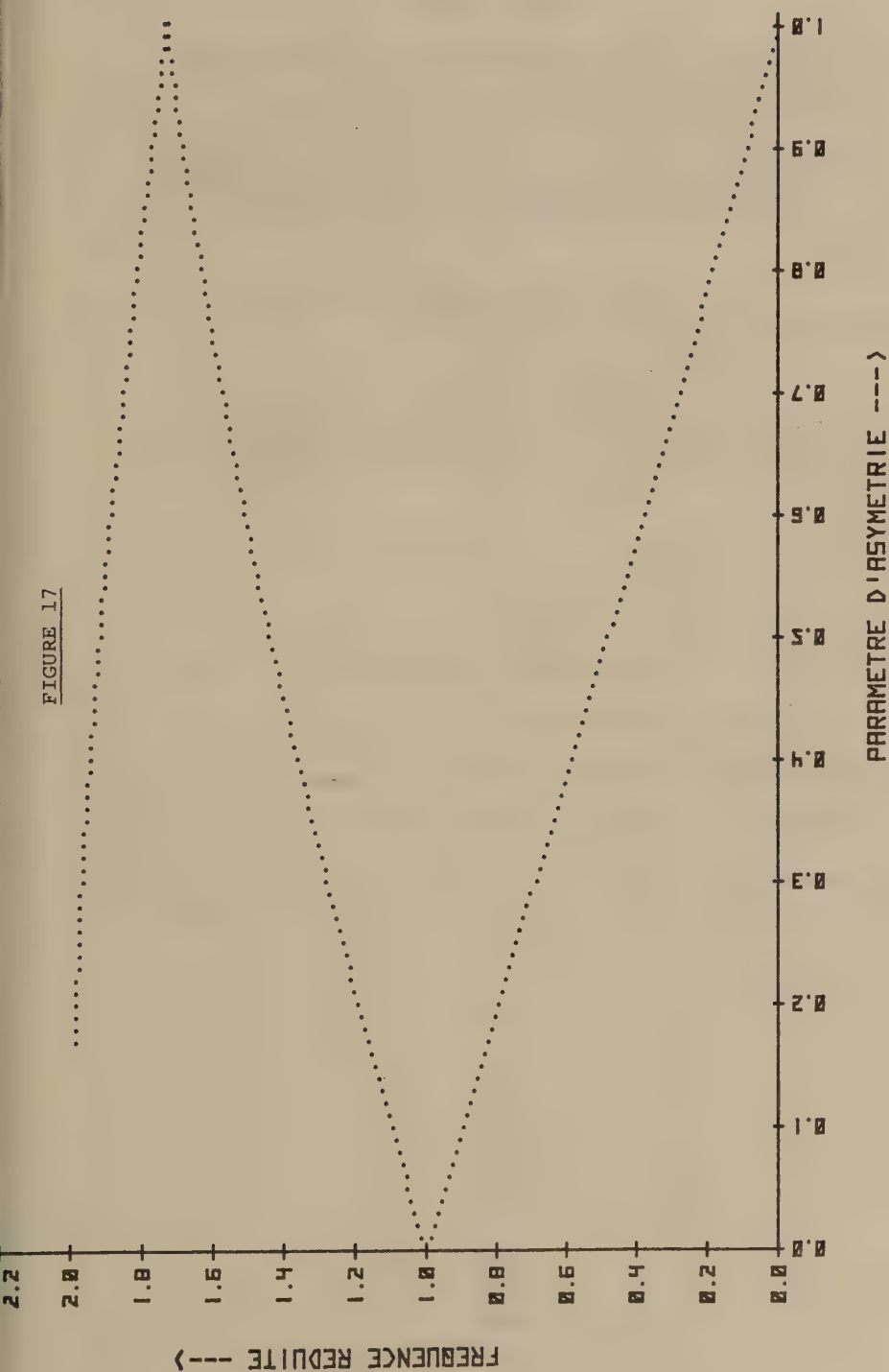
Il y a essentiellement deux manières d'envisager l'expérience de la détermination du paramètre d'asymétrie par l'étude RQN Zeeman d'une poudre :

- 1) la manière la plus systématique et la plus complète qui consiste à relever le spectre pour des valeurs croissantes du champ magnétique  $H_0$ , de reporter les points caractéristiques en fonction de  $1/H_0$  et de comparer les valeurs

| $\eta$ | $\omega_{+-}$ | $\omega_{++}$ | $\omega_{3+}$ | $\eta$ | $\omega_{+-}$ | $\omega_{++}$ | $\omega_{3+}$ | $\eta$ | $\omega_{+-}$ | $\omega_{++}$ | $\omega_{3+}$ | $\eta$ | $\omega_{+-}$ | $\omega_{++}$ | $\omega_{3+}$ | $\eta$ | $\omega_{+-}$ | $\omega_{++}$ | $\omega_{3+}$ | $\eta$ | $\omega_{+-}$ | $\omega_{++}$ | $\omega_{3+}$ | $\eta$ | $\omega_{+-}$ | $\omega_{++}$ | $\omega_{3+}$ | $\eta$ | $\omega_{+-}$ | $\omega_{++}$ | $\omega_{3+}$ |
|--------|---------------|---------------|---------------|--------|---------------|---------------|---------------|--------|---------------|---------------|---------------|--------|---------------|---------------|---------------|--------|---------------|---------------|---------------|--------|---------------|---------------|---------------|--------|---------------|---------------|---------------|--------|---------------|---------------|---------------|
| 1      | 0.985         | 1.015         |               | 26     | 0.735         | 1.245         | 1.975         | 51     | 0.465         | 1.445         | 1.915         | 76     | 0.215         | 1.615         | 1.825         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 2      | 0.975         | 1.025         |               | 27     | 0.725         | 1.255         | 1.975         | 52     | 0.455         | 1.455         | 1.915         | 77     | 0.215         | 1.615         | 1.825         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 3      | 0.965         | 1.035         |               | 28     | 0.715         | 1.265         | 1.975         | 53     | 0.445         | 1.465         | 1.915         | 78     | 0.205         | 1.625         | 1.825         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 4      | 0.955         | 1.045         |               | 29     | 0.705         | 1.275         | 1.975         | 54     | 0.435         | 1.475         | 1.905         | 79     | 0.195         | 1.625         | 1.815         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 5      | 0.945         | 1.055         |               | 30     | 0.685         | 1.285         | 1.965         | 55     | 0.425         | 1.475         | 1.905         | 80     | 0.185         | 1.635         | 1.815         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 6      | 0.935         | 1.055         |               | 31     | 0.675         | 1.285         | 1.965         | 56     | 0.415         | 1.485         | 1.905         | 81     | 0.175         | 1.635         | 1.805         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 7      | 0.925         | 1.065         |               | 32     | 0.665         | 1.295         | 1.965         | 57     | 0.405         | 1.495         | 1.895         | 82     | 0.165         | 1.645         | 1.805         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 8      | 0.915         | 1.075         |               | 33     | 0.655         | 1.305         | 1.965         | 58     | 0.395         | 1.495         | 1.895         | 83     | 0.155         | 1.655         | 1.805         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 9      | 0.905         | 1.085         |               | 34     | 0.645         | 1.315         | 1.965         | 59     | 0.385         | 1.505         | 1.895         | 84     | 0.145         | 1.655         | 1.795         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 10     | 0.895         | 1.095         |               | 35     | 0.635         | 1.325         | 1.955         | 60     | 0.375         | 1.515         | 1.885         | 85     | 0.135         | 1.665         | 1.795         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 11     | 0.885         | 1.105         |               | 36     | 0.625         | 1.335         | 1.955         | 61     | 0.365         | 1.515         | 1.885         | 86     | 0.125         | 1.665         | 1.785         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 12     | 0.875         | 1.115         |               | 37     | 0.615         | 1.335         | 1.955         | 62     | 0.355         | 1.525         | 1.885         | 87     | 0.115         | 1.675         | 1.785         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 13     | 0.865         | 1.125         |               | 38     | 0.605         | 1.345         | 1.955         | 63     | 0.345         | 1.535         | 1.875         | 88     | 0.105         | 1.675         | 1.775         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 14     | 0.855         | 1.135         |               | 39     | 0.595         | 1.355         | 1.945         | 64     | 0.335         | 1.535         | 1.875         | 89     | 0.095         | 1.685         | 1.775         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 15     | 0.845         | 1.145         |               | 40     | 0.585         | 1.365         | 1.945         | 65     | 0.325         | 1.545         | 1.865         | 90     | 0.085         | 1.685         | 1.775         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 16     | 0.835         | 1.155         |               | 41     | 0.575         | 1.375         | 1.945         | 66     | 0.315         | 1.555         | 1.865         | 91     | 0.075         | 1.695         | 1.765         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 17     | 0.825         | 1.165         | 1.985         | 42     | 0.565         | 1.385         | 1.945         | 67     | 0.305         | 1.555         | 1.865         | 92     | 0.075         | 1.695         | 1.765         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 18     | 0.815         | 1.175         | 1.985         | 43     | 0.555         | 1.385         | 1.935         | 68     | 0.295         | 1.565         | 1.855         | 93     | 0.065         | 1.705         | 1.755         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 19     | 0.805         | 1.185         | 1.985         | 44     | 0.545         | 1.395         | 1.935         | 69     | 0.285         | 1.565         | 1.855         | 94     | 0.055         | 1.705         | 1.755         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 20     | 0.795         | 1.195         | 1.985         | 45     | 0.535         | 1.405         | 1.935         | 70     | 0.275         | 1.575         | 1.855         | 95     | 0.045         | 1.705         | 1.745         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 21     | 0.785         | 1.205         | 1.985         | 46     | 0.525         | 1.415         | 1.935         | 71     | 0.265         | 1.585         | 1.845         | 96     | 0.035         | 1.715         | 1.745         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 22     | 0.775         | 1.215         | 1.985         | 47     | 0.515         | 1.415         | 1.925         | 72     | 0.255         | 1.585         | 1.845         | 97     | 0.025         | 1.715         | 1.745         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 23     | 0.765         | 1.215         | 1.975         | 48     | 0.505         | 1.425         | 1.925         | 73     | 0.245         | 1.595         | 1.835         | 98     | 0.015         | 1.725         | 1.735         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 24     | 0.755         | 1.225         | 1.975         | 49     | 0.495         | 1.435         | 1.925         | 74     | 0.235         | 1.605         | 1.835         | 99     | 0.005         | 1.725         | 1.735         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |
| 25     | 0.745         | 1.235         | 1.975         | 50     | 0.485         | 1.445         | 1.915         | 75     | 0.225         | 1.605         | 1.835         | 100    | 0             | 1.725         | 1.735         |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |        |               |               |               |

TABLEAU 1

FIGURE 17



caractéristiques interpolées pour  $1/H_0 = 0$  avec celles du spectre théorique convolué correspondant;

- 2) mesurer le spectre pour le champ le plus élevé possible et déterminer  $\eta$  en comparant les points caractéristiques avec ceux du spectre théorique correspondant convolué ou non.

C'est cette deuxième méthode que nous allons tester dans ce travail (sans convolution).

Pour cette expérience, nous avons choisi sept molécules différentes dont les paramètres d'asymétrie ont déjà été déterminés par l'étude RQN Zeeman sur monocristal. Ces sept molécules sont :

- A) Chloranil ( $C_6Cl_4O_2$ )
- B) 3,5 dichloropyridine ( $C_5Cl_2H_3N$ )
- C) 2,6 dichloropyridine ( $C_5Cl_2H_3N$ )
- D) Perchloro (1,2-diméthylène cyclobutane ( $C_6Cl_8$ ))
- E) Chlorure mercurique ( $HgCl_2$ )
- F) Trichlorure d'antimoine ( $SbCl_3$ )
- G) Trichlorure de gallium dimère ( $Ga_2Cl_6$ )

Les fréquences et paramètres d'asymétrie connus valent :

| Molécule | Température<br> °C | Fréquence<br> KHz | $\eta$<br> % | Références |
|----------|--------------------|-------------------|--------------|------------|
| A        | 100                | 36610             | 19.2         | /1,5/      |
|          | 100                | 36524             | 19.8         |            |
| B        | 26                 | 35601             | 8.6          | /2,3,5/    |
| C        | 26                 | 33850             | 11.8         | /3,4,5/    |
| D        | 21.3               | 38187             | 5.2          | /6/        |
|          | 21.3               | 37925             | 2.1          |            |
|          | 21.3               | 37331             | 14.6         |            |
|          | 21.3               | 37304             | 14.8         |            |
| E        | 23                 | 22251             | 8.7          | /7/        |
|          |                    | 22064             | 8.5          |            |
| F        | 21.3               | voir chapitre XI  |              |            |
| G        | 21.3               | voir chapitre XII |              |            |

Les expériences ont été effectuées pour chaque échantillon avec un très grand nombre de balayages accumulés. Les seuls spectres qui présentent une allure raisonnable sont ceux des échantillons de chloranil, de 3,5 dichloropyridine, de 2,6 dichloropyridine et de perchloro (1,2-diméthylène cyclobutane). Les résultats obtenus sont :

| Molécule | Température<br> °C | Fréquence<br> KHz | $\eta$<br> % |
|----------|--------------------|-------------------|--------------|
| A        | 21.3               | 36804             | 14.2         |
|          | 21.3               | 36873             | 13.5         |
| B        | 26                 | 35601             | 8            |
| C        | 26                 | 33850             | 10           |
| D        | 21.3               | 38187             | 4            |
|          | 21.3               | 37925             | 3            |

On remarque que pour les molécules B, C et D, la concordance avec les résultats RQN Zeeman sur monocristaux est assez bonne, alors qu'elle diminue pour A. Le fait que les spectres des échantillons E, F et G n'aient pu être interprétés d'une manière significative, montre la limite de la méthode utilisée. Il apparaît clairement que les études futures doivent être entreprises en effectuant systématiquement les mesures pour différentes valeurs du champ comprises entre 20 et 150 gauss.



REFERENCES

- /1/ RICHARDSON C.B., J. Chem. Phys., 38(2), 510-5 (1961)
- /2/ BRAY P.S. et collaborateurs, J. Chem. Phys., 28  
99 (1958)
- /3/ BUCCI P., CECCHI P., COLLIGIANI A., Chimica Ind.,  
47 213 (1965)
- /4/ LUCKEN E., MAZELINE C., Proc XIII colloque AMPERE,  
Louvain (1964)
- /5/ SEMIN G.K. et collaborateurs, Nuclear quadrupole resonance  
in chemistry, John Wiley,  
New York (1975)
- /6/ ce travail, chapitre XIII
- /7/ NEGITA H. et collaborateurs, Inorganic chemistry 5(12)  
2126-8 (1966)

Il existe quatre autres études Zeeman plus récentes pour des monocristaux de  $\text{HgCl}_2$ , cependant les résultats de ces études sont en désaccord les uns avec les autres et nous prendrons ceux de NEGITA et collaborateurs.

## XVI CONCLUSION

Le but de ce travail a été de révéler la structure fine des raies d'absorption en résonance quadripolaire nucléaire et de la corrélérer à la structure moléculaire et cristalline.

Pour atteindre cet objectif, l'accent a été mis sur le développement de l'équipement technique et informatique dans le sens:

- d'une automatisation des expériences,
- d'une analyse spectrale détaillée permettant une augmentation considérable du rapport S/N et de la résolution des spectres,
- de l'ajustement de modèles théoriques aux résultats expérimentaux et de la simulation de spectres complexes.

Les investigations ont montré que l'étude RQN Zeeman de substances à l'état monocristallin est, pour ce type de spectroscopie, la méthode expérimentale la plus appropriée pour révéler clairement et complètement les structures fines recherchées. Les résultats obtenus par cette méthode d'une part ont permis d'apporter des informations complémentaires aux études par rayons X en mettant en évidence des effets isotopiques affectant l'orientation des liaisons, et d'autre part ont montré l'existence et l'ordre de grandeur des interactions magnétiques dipôle-dipôle et spin-spin. Ces études ont été effectuées sur des molécules suffisamment différentes pour montrer la portée générale de cette méthode.





